

Einfluss von Struktur, Morphologie und  
Kontakteinstellung auf die halbleitenden  
Eigenschaften von perfluoriertem  
Phthalocyaninatokupfer in organischen  
Feldeffekttransistoren

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich 07  
Mathematik und Informatik, Physik, Geographie  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

von  
Christopher Keil

August 2012



---

Gutachter der Arbeit:

Prof. Dr. D. Schlettwein

Prof. Dr. B. K. Meyer

---

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen an organischen Dünnschichten aus perfluoriertem Phthalocyaninatokupfer ( $F_{16}PcCu$ ) als n-leitendes Halbleitermaterial diskutiert. Dafür wurde  $F_{16}PcCu$  auf Feldeffekttransistorstrukturen (FET) basierend auf Si/SiO<sub>2</sub> abgeschieden, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden. Die Stabilität solcher FETs konnte an Luft auch noch nach vier Wochen nachgewiesen werden. Schichtdickenabhängige elektrische Messungen zeigten ein Maximum in der Leitfähigkeit bei einer Schichtdicke, bei der auch die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  ihren maximalen Wert erreicht. Schon ultradünne Filme ( $< 3$  nm) zeigten ein ausgeprägtes Feldeffektverhalten. Parallel durchgeführte optische Absorptionsmessungen zeigten innerhalb der ersten Monolagen die  $\beta_{bilayer}$ -Struktur für  $F_{16}PcCu$  und einen Strukturwechsel in die  $\beta$ -Struktur für dickere Filme. Rasterkraftmikroskopie an  $F_{16}PcCu$  Oberflächen zeigte ein Lagenwachstum für sehr dünne Filme, welches für dickere Filme in ein Inselwachstum überging. Anhand der beschriebenen Experimente wird geschlossen, dass die ersten Monolagen an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter bestehend aus der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber den darauf aufwachsenden Inseln aus der  $\beta$ -Struktur aufweisen. Für die Beschreibung der Bauteileigenschaften und die Berechnung von  $\mu$ , werden strukturelle Defekte und Kontaktwiderstände sowie Injektionsbarrieren diskutiert. Es konnte nachgewiesen werden, dass ein nichtlinearer Verlauf der Ausgangskennlinie durch Ladungsträgerinjektionsbarrieren hervorgerufen wird und es ohne deren Berücksichtigung zu fehlerhaften Berechnungen von  $\mu$  kommt. Im Hinblick auf zukünftige Bauteile wurden auch Polymere als Gate-Dielektrikum in FETs sowie transparente und flexible Substrate untersucht.



---

## Abstract

In this work, investigations on organic thin films of perfluoro-phthalocyanine-copper ( $F_{16}PcCu$ ) as an n-type semiconductor material are discussed. Therefore,  $F_{16}PcCu$  was deposited onto field effect transistor (FET) structures based on Si/SiO<sub>2</sub> that were developed in this work. The stability of such organic FETs could be shown even after four weeks at air. Thickness dependent electrical measurements during film growth showed a maximum of the conductivity at a film thickness at which also the charge carrier mobility  $\mu$  reached its maximum value. Ultra-thin films ( $< 3$  nm) already showed well-established field effect characteristics. Parallel optical absorbance spectroscopy showed formation of  $F_{16}PcCu$  in the  $\beta_{bilayer}$ -structure within the first monolayers and a structural change to the  $\beta$ -structure for thicker films. Atomic force microscopy of  $F_{16}PcCu$  surfaces showed a layer-by-layer growth for thin films which changed to an island growth for thicker films. From this set of experiments it is concluded that the first monolayers at the interface of dielectric and semiconductor consisting of the  $\beta_{bilayer}$ -structure provide a higher charge carrier mobility compared to the islands of the  $\beta$ -structure which are subsequently formed. To model the FET device properties and calculate  $\mu$ , the influence of structural defects and contact resistances as well as injection barriers are discussed. It could be shown that the non-linear behavior of the output characteristics is caused by charge carrier injection barriers and that neglecting them will lead to an incorrect calculation of  $\mu$ . As a contribution to future technologies, polymeric materials were also studied as gate dielectrics in FETs and transparent and flexible substrates were investigated.

---

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Themenstellung .....	1
2.	Konzeptionelle Grundlagen .....	7
2.1.	Organische Halbleiter .....	7
2.1.1.	Ladungstransport in organischen Halbleitern .....	9
2.1.2.	Wachstumsmechanismen von organischen Molekülen in dünnen Filmen .....	13
2.1.3.	Lichtabsorption von Molekülen in dünnen Filmen .....	15
2.1.4.	Pentacen als organischer Halbleiter .....	18
2.1.5.	Perfluoriertes Phthalocyaninatokupfer als organischer Halbleiter .....	19
2.2.	Der Feldeffekttransistor .....	23
2.2.1.	Bauarten von Dünnschichttransistoren .....	25
2.2.2.	Funktionsweise des Dünnschichttransistors .....	26
2.2.3.	Transistorkennlinien und Berechnung der Kenngrößen .....	29
2.3.	Kontaktverhalten zwischen Metallen und Halbleitern .....	34
2.3.1.	Besonderheiten an Grenzflächen zwischen org. Halbleitern und Metallen .....	38
2.4.	Grundlagen der verwendeten Arbeitstechniken und Messverfahren .....	48
2.4.1.	Fotolithografische Strukturierung .....	48
2.4.2.	Präparationsmethoden von organischen Dünnschichten .....	50
2.4.3.	Präparationsmethoden von Metallfilmen .....	51
2.4.4.	Rasterkraftmikroskopie .....	52
2.4.5.	Rasterelektronenmikroskopie .....	54
2.4.6.	Optische Absorptionsspektroskopie .....	55
2.4.7.	LabVIEW .....	57
2.4.8.	LTSpice .....	57
2.4.9.	Mathematica .....	58
3.	Experimentelle Durchführung .....	59
3.1.	Substratherstellung und Probenpräparation .....	59
3.1.1.	Herstellung der Elektroden mittels Fotolithographie .....	60
3.1.2.	Metallfilmabscheidung für die Strukturierung der Elektroden .....	65

---

3.1.3.	Präparation organischer Dünnschichten mittels PVD .....	66
3.2.	Messwertaufnahme und Messung der Transistorkennlinien .....	70
3.2.1.	Software zur elektronischen Messwertaufnahme .....	71
3.2.2.	Berechnung der Transistorkenngrößen .....	72
3.3.	Oberflächenanalyse mittels Rasterkraftmikroskopie .....	73
3.4.	Oberflächenanalyse mittels optischem konfokalen Mikroskop.....	74
3.5.	Optische Spektroskopie .....	75
4.	Ergebnisse und Diskussion .....	78
4.1.	Organische Feldeffekttransistoren .....	78
4.1.1.	Pentacen als Halbleitermaterial in organischen Feldeffekttransistoren.....	78
4.1.2.	F <sub>16</sub> PcCu als Halbleitermaterial in organischen Feldeffekttransistoren.....	85
4.2.	Verhalten der Transistorkenngrößen während des Filmwachstums .....	90
4.2.1.	Leitfähigkeit und Wachstum von F <sub>16</sub> PcCu Molekülen auf SiO <sub>2</sub> .....	90
4.2.2.	Ladungsträgerbeweglichkeit.....	94
4.2.3.	Schwellspannung .....	96
4.2.4.	On/Off-Verhältnis .....	97
4.2.5.	Ultradünne organische Feldeffekttransistoren .....	99
4.2.6.	Schlussfolgerungen zu den schichtdickenabhängigen Messungen .....	100
4.3.	Optische Absorptionsspektroskopie während des Filmwachstums .....	102
4.4.	Stabilität organischer Feldeffekttransistoren aus F <sub>16</sub> PcCu .....	105
4.5.	Einfluss des elektrischen Feldes auf das Filmwachstum von F <sub>16</sub> PcCu .....	108
4.6.	Einfluss der Substrattemperatur auf das Filmwachstum von F <sub>16</sub> PcCu .....	110
4.7.	Einfluss von Kontaktwiderständen und Defekten innerhalb von OFETs .....	116
4.7.1.	Auswirkungen von Leckströmen und Defekten auf die Transistorkennlinien ..	116
4.7.2.	Modellierung der Transistorkennlinien mit energetischen Barrieren.....	123
4.7.3.	Variation der Kontaktmetalle und Bestimmung der Injektionsbarrieren .....	126
4.8.	Entwicklungsansätze für neuartige Bauteile .....	133
4.8.1.	Polymere Dielektrika und deren Verwendung in OFETs.....	134
4.8.2.	Flexible Substrate .....	138

---

---

4.8.3. Transparenter organischer Feldeffekttransistor .....	139
5. Schlussfolgerung und Ausblick .....	146
Anhang .....	153
A. Prozessschritte zur Herstellung der $\mu$ -Strukturen.....	153
B. Graphische Darstellung der Prozessschritte zur Erstellung eines OFETs .....	155
C. Masken für die Fotolithographie .....	156
D. Materialverzeichnis .....	158
E. Substrattabelle .....	159
F. Probentabelle.....	162
G. Protokoll Polyimidbeschichtung .....	164
H. Übersicht der schichtdickenabhängigen Transistorgrößen für Silberelektroden.....	165
Abkürzungsverzeichnis .....	166
Literaturverzeichnis .....	168
Veröffentlichungen .....	178
Tagungsbeiträge und Einladungen zu Vorträgen.....	180
Mitbetreute Studienabschlussarbeiten.....	182
Danksagung.....	184

## 1. Einleitung und Themenstellung

Organische Transistoren sind Metall-Isolator-Halbleiter (MIS, Metal Insulator Semiconductor) Feldeffekttransistoren (FETs), in denen der Halbleiter aus konjugierten organischen Molekülen besteht. In allen MISFETs, organisch oder anorganisch, ist der Halbleiter von der metallischen Gate-Elektrode durch eine dünne isolierende Schicht, das Gate Dielektrikum, getrennt. Wird eine Spannung zwischen Gate und Halbleiter angelegt, kommt es zu einer Anreicherung von elektrischen Ladungen an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche. Diese Ladungen mit entgegengesetzter Polarität kompensieren die an der gegenüberliegenden Gate-Elektrode vorhandenen Ladungen. Durch eine Veränderung der Gate-Spannung kann hierdurch die Ladungsträgerdichte innerhalb des Halbleiters variiert werden. Dies führt dazu, dass sich innerhalb des Halbleiters an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche ein leitfähiger Kanal mit einer veränderbaren elektrischen Leitfähigkeit ausbildet. Fügt man zwei Metallelektroden, Source und Drain, mit Kontakt zum Halbleiter hinzu, kann der elektrische Stromfluss zwischen diesen beiden Kontakten durch eine einfache Variation der Gate-Spannung verändert werden (siehe Abbildung 1) [1].

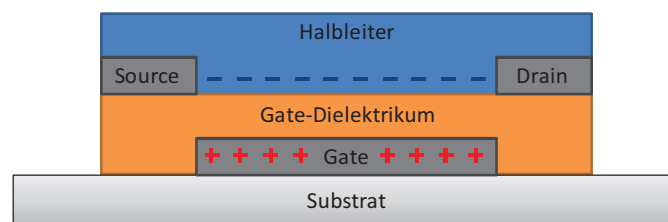


Abbildung 1: Skizze eines n-Kanal Dünnschichttransistors. Durch Anlegen eines positiven Potentials an der Gate-Elektrode kommt es zur Anreicherung von negativen Ladungsträgern an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche, wodurch ein leitfähiger Kanal zwischen Source und Drain entsteht.

In der Halbleiterindustrie findet der MISFET einen weit verbreiteten Einsatz, da viele aktuelle Mikroprozessoren, Solid-State Speicher (DRAM, Flash, etc.), Graphikkarten, Mobilfunk-Prozessoren, Active-Matrix Displays und viele weitere elektronische Produkte auf der MISFET-Technologie aufbauen [2]. Im Jahr 2009 sind weltweit etwa  $10^{19}$  MISFETs mit einem Marktvolumen von ca. 200 Mrd. US-Dollar produziert worden. Weitmehr als 99 % aller MISFETs werden aus einkristallinen Siliziumwafern hergestellt [3]. Dabei wird das Silizium nicht nur als Substrat sondern auch als Halbleiter eingesetzt. Die aktuell in der Industrie verwendeten Siliziumwafer besitzen einen Durchmesser von 300 mm. Sie werden aus einem Siliziumeinkristall gefertigt, welcher in etwa 750  $\mu\text{m}$  dicke Scheiben zersägt wird. Der Siliziumeinkristall wird aus einer Silizium Schmelze nach dem Czochalski-Verfahren gewonnen.

Da in den einkristallinen Silizium MISFETs, meistens Oxide (Siliziumdioxid oder auch auf Hafnium basierende Oxide) als Gate-Isolator zum Einsatz kommen, werden sie auch als MOSFETs (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) bezeichnet. In den modernen Mikroprozessoren ist das Gate-Oxid hierbei nur noch etwa 2 nm dick und die Kanallängen betragen nur noch 28 nm, was insgesamt über 1 Million Transistoren auf einem Quadratmillimeter ermöglicht [2].

Eine wichtige Rolle im kommerziellen Einsatz von MOSFETs spielt der Transistor aus wasserstoffterminiertem amorphem Silizium (a-Si : H) [4]. Dieses stellt einen Halbleiter dar, welcher als Dünnschicht mittels PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) hergestellt werden kann. Durch die Abscheidung dünner Filme aus der Gasphase wird es ermöglicht, andere Substrate als Siliziumwafer einzusetzen. Hierbei spielt Glas eine wichtige Rolle. Das zurzeit wichtigste kommerzielle Produkt, welches durch a-Si : H Transistoren ermöglicht wurde, ist das Aktivmatrix Flüssigkristall Display (AMLCD, Active Matrix Liquid Crystal Display) [5]. In einem AMLCD besitzt jeder Bildpunkt solch einen a-Si : H Transistor innerhalb einer Verstärkerschaltung mit separater Stromversorgung, um eine flüssige Bildwiedergabe über Bildwechsel hinweg zu gewährleisten. Dies resultiert in einer hohen Bildauflösung und Bildgenauigkeit. Im Jahr 2009 wurden weltweit über  $10^9$  AMLCDs mit einer Fläche von etwa  $10^8 \text{ m}^2$  und einem Marktvolumen von ca. 80 Mrd. US-Dollar hergestellt [3].

Auf Silizium basierende Transistoren benötigen typischerweise hohe Prozesstemperaturen: Bei einkristallinem Silizium liegen diese bei  $800^\circ \text{C}$  und für Transistoren aus wasserstoffterminiertem amorphem Silizium bei  $360^\circ \text{C}$  [6]. Organische Transistoren können hingegen bei Raumtemperatur hergestellt werden. Dies ermöglicht die Verwendung von flexiblen Polymersubstraten oder sogar Papier als Trägermaterial [7][8][9]. Eine Fülle von neuen Möglichkeiten und Produkten sind hierdurch denkbar: faltbare, biegbare oder rollbare Farbdarstellungen, beliebig gestaltbare elektronische Bauteile auf flexiblen Substraten, zum Beispiel für die Herstellung von RFID-Etiketten (Radio Frequency Identification Tag) [10][11] sowie Sensoren auf Basis organischer Transistoren [12]. All dies hat zu einem signifikanten wissenschaftlichen aber auch kommerziellen Interesse an organischen Transistoren in Forschung und Industrie geführt [4][13]. Im Bereich der Displays finden bereits organische Leuchtdioden in Form der sogenannten AMOLED (Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode) ihre kommerzielle Anwendung [14][15][16][17] und die ersten Solarzellen auf Basis der organischen Halbleiter fangen an, sich ihre Daseinsberechtigung im Markt zu erkämpfen [18][19].

Viele organische Stoffe sind perfekte Isolatoren und werden technisch als solche in großem Umfang eingesetzt. Es gibt jedoch auch eine große Zahl organischer Halbleiter. Sie lassen sich dabei in zwei Gruppen aufteilen: in Moleküle mit geringem Molekulargewicht (Small Molecules) und Polymere. Erstere lassen sich unter Hochvakuumbedingungen durch thermische Sublimation und anschließendem Kondensieren auf einer Vielzahl von Substraten präparieren; Polymere werden hingegen meistens aufgrund ihrer hohen Löslichkeit aus Lösung präpariert und sind für die Herstellung mittels Druckprozess interessant. Eine Untersuchung von Polymeren wird in dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt, der Fokus liegt auf den konjugierten kleinen Molekülen. Polymere sollen im Folgenden dennoch kurz beschrieben werden:

Eines der meistuntersuchten und gebräuchlichsten Polymere ist Polythiophen und seine Derivate [20]. Als Beispiel sei hier das P3HT (Poly(3-Hexylthiophen)) genannt [21]. Dieses hat aufgrund der Hexyl-Gruppen eine gute Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösemitteln [22]. Dünnschichten können somit durch Spin-Coating, Dip-Coating, Drop-Coating, Screen-Printing oder Inkjet-Printing hergestellt werden. Sie formen dabei normalerweise amorphe Filme ohne langreichweitige Ordnung, nur kurzer  $\pi$ -Konjugationslänge und dadurch schlechter Ladungsträgerbeweglichkeit von typischerweise  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Unter bestimmten Synthesebedingungen kann regioselektives P3HT hergestellt werden, welches einen bevorzugten intermolekularen Orbitalüberlapp in der Head-to-Tail Anordnung besitzt und so zu einem verbesserten Ladungstransport führt [23]. Die Seitenketten überlappen hierbei und führen dadurch zu einer weiteren Ausdehnung des  $\pi$ -Elektronensystems. In Transistoren sind hierfür Ladungsträgerbeweglichkeiten von 0,05 bis  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen worden [24]. Leider hat die große Ausdehnung des  $\pi$ -Elektronensystems in P3HT eine Erniedrigung des Ionisationspotentials zur Folge, wodurch die lichtinduzierte Oxidation erleichtert wird. P3HT-Transistoren sind daher ohne Kapselung instabil an Luft. Modifikationen am Polymer haben zur Erniedrigung der Grenzorbitalenergien geführt. Dieses PQT-12 (poly(3,3'-didodecylquaterthiophen)) zeigt eine luftstabile Ladungsträgerbeweglichkeit von  $0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [20]. Bis hin zu einer Beweglichkeit von  $1,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  in Transistoren aus pBTTT (poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)) wurden Modifikationen des Polymers durchgeführt [25].

Unter den konjugierten kleinen Molekülen sind die meist erforschten Pentacen, Sexithiophen und Phthalocyaninatokupfer. Viele dieser organischen Moleküle sind im Gegensatz zu den Polymeren meist unlöslich in den gebräuchlichsten organischen Lösemitteln. Sie können jedoch durch thermische Sublimation im Vakuum bzw. durch organische Dampfphasenabscheidung [26] als Dünnschicht präpariert werden. Die ersten Versuche zur Vakuumdeposition von Molekülen für organische Transistoren wurden bereits in den 1980ern mit Merocyaninen durchgeführt. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten lagen hier bei etwa  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bis  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [3].

Anorganische Dielektrika, wie Siliziumdioxid, besitzen meist eine hohe Oberflächenenergie, wodurch die Moleküle auf ihnen bevorzugt zweidimensional aufwachsen. Das Wachstum auf solchen Substraten führt meist zu größeren kristallinen Körnern. Oft werden aber auch selbst organisierende Monolagen (self-assembled monolayer, SAM), wie zum Beispiel Octadecyltrichlorosilan (OTS), zur Oberflächenmodifikation von Siliziumoxid eingesetzt [128] [129][130]. Diese verändern die Oberflächenenergie und führen so zu einem dreidimensionalen Wachstum der Moleküle, was kleinere Kristalle sowie mehr Korngrenzen innerhalb des Halbleiters zur Folge hat. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten sind deutlich höher beim 3D-Wachstum im Vergleich zum 2D-Wachstum. Eine Erklärung könnte dafür sein, dass im 2D-Wachstum viel Leerraum zwischen den Kristallen befindet, welches zu einer Erniedrigung der effektiven Kanalweite im Transistor führt. Dieser Leerraum ist hingegen im 3D-Wachstum gefüllt. Die Ladungsträgerbeweglichkeit für Pentacen auf mit OTS-modifizierten Siliziumdioxidoberflächen ist mit  $1,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [27] deutlich höher gegenüber  $0,04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf nicht-modifizierten Substraten [28].

Die meisten organischen Halbleiter sind p-Leiter. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass der elektrische Strom durch positive Ladungsträger, Löcher im höchst besetzten Molekülorbital (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital), getragen wird. Im Gegensatz dazu wird in n-Kanal Transistoren, der elektrische Strom durch negative Ladungsträger, Elektronen im niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), ermöglicht. Die Elektronenleitung ist im Vergleich zur Löcherleitung in den oben erwähnten kleinen Molekülen und Polymeren sehr klein. Aufgrund der energetischen Lage von HOMO und LUMO ist die Injektionsbarriere für Löcher in das HOMO viel geringer als für Elektronen in das LUMO. Pentacen besitzt zum Beispiel ein Ionisationspotential von 4,5 eV (Energie des HOMO) und eine Elektronenaffinität (Energie des LUMO) von 2,5 eV. Daher ergibt sich für Pentacen im Kontakt zu einer Metallelektrode aus Gold mit einer Fermienergie von ca. 5 eV, eine wesentlich geringere Barriere für Löcher in das HOMO als für Elektronen in das LUMO. Hierdurch wird der elektrische Strom durch den Halbleiter von Löchern getragen. Durch eine Absenkung der Energieniveaus des organischen Halbleiters oder durch geeignete Wahl der Austrittsarbeit der Elektroden kann aber auch ambipolarer Transport in organischen Halbleitern gefunden werden [29][30]. Ein weiterer wesentlicher Grund für die geringe Elektronenleitung ist, dass in vielen organischen Halbleitern die Wahrscheinlichkeit für Elektronen in Haftstellen gefangen zu werden, wesentlich größer ist als für dies für Löcher der Fall ist. Diese Fallenzustände existieren an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche [31][32], an Korngrenzen innerhalb des Halbleiters oder aufgrund von Reaktionen mit Sauerstoff oder Wasser. Daher ist die Kontrolle des Wachstums organischer Dünnschichten und die Beschaffenheit der Halbleiter-Isolator Grenzfläche sehr wichtig.



Der große Vorteil durch Kombination von p-Kanal und n-Kanal Feldeffekttransistoren ist die Möglichkeit zur Herstellung von bipolar-komplementären Schaltungen mit geringer Stromaufnahme und ihrer einfachen Bauteil-Parameter Variation sowie das elektronische Rauschverhalten [33]. Aus diesem Grund wird immer mehr Aufmerksamkeit der Erforschung n-leitender organischer Halbleiter gewidmet.

Für die Herstellung von organischen n-Kanal Transistoren ist eine möglichst kleine Energiebarriere zwischen Fermilevel des Kontaktmetalls und des LUMO des organischen Halbleiters notwendig. Dies kann einerseits durch den Einsatz von Metallen mit niedrigen Austrittsarbeiten, wie zum Beispiel Kalzium [34], geschehen oder durch organische Moleküle mit niedrig liegendem HOMO und LUMO. Für den Einsatz als n-leitendes Halbleitermaterial in organischen Feldeffekttransistoren existieren eine Vielzahl von organischen Molekülen, von welchen die Transistoreigenschaften bereits bekannt aber auch zum Teil noch unbekannt sind [35]. Bekanntere Moleküle sind zum Beispiel Fullerene ( $C_{60}$ ) mit einer Ladungsträgerbeweglichkeit von etwa  $8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf Siliziumdioxid. Die Substrattemperatur spielt bei der Abscheidung eine entscheidende Rolle für das Wachstum des Halbleiters. Die Ladungsträgerbeweglichkeit divergiert um einige Größenordnungen bei höheren Substrattemperaturen bis zu  $6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  unter speziellen Präparationsbedingungen bei  $250^\circ \text{ C}$  [36]. Jedoch zeigt sich für  $C_{60}$  keine Stabilität an Luft. Ein weiteres Molekül ist Dioctylperylene Tetracarboxyl Diimid (PTCDI- $C_{8}H_{17}$ ), für welches Beweglichkeiten von etwa  $1,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bis  $2,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen werden konnten. Jedoch wurde auch hier nur von Werten für Transistoren im Vakuum und nicht an Luft berichtet. Der erste an Luft stabile Transistor wurde 1998 von Zhenan Bao mit perfluoriertem Phthalocyaninatokupfer ( $F_{16}\text{PcCu}$ ) als Halbleitermaterial gezeigt [37][38]. Durch die Fluorierung besitzt das Phthalocyanin  $F_{16}\text{PcCu}$  eine Elektronenaffinität von etwa  $4,5 \text{ eV}$ . Es konnten über mehrere Wochen hinweg stabile Bauteile ohne gesonderte Verkapselung vermessen werden. Des Weiteren ermöglicht die große Elektronenaffinität den Einsatz nicht-oxidierender Kontaktmetalle wie Gold. Die Ladungsträgerbeweglichkeit liegt bei  $F_{16}\text{PcCu}$  aber etwas unterhalb der anderen Materialien bei  $0,03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [37].

Nicht nur die Substrattemperatur spielt eine wichtige Rolle für das Filmwachstum und die elektrischen Eigenschaften von organischen Halbleiterfilmen sondern auch dessen Filmdicke. Schichtdickenabhängige Leitfähigkeitsmessungen an Phthalocyaninen lassen direkte Schlussfolgerungen über das Wachstum der Moleküle zu [39][40][41][42]. Für p-leitende organische Halbleitermaterialien sind weiterhin schichtdickenabhängige Ladungsträgerbeweglichkeiten unter anderem für Sexithienyl,  $\alpha$ -6T, Pentacen und  $\text{PcCu}$  untersucht worden [43][44]. Für Pentacen konnte dabei für die Ladungsträgerbeweglichkeit in Transistoren eine klare Korrelation der Filmdicke gefunden und auf das Monolagenwachstum der Moleküle zurückgeführt werden [45]. Der Vergleich von unterschiedlich dicken Filmen zeigte dabei eine optimale Halbleiterdi-

cke von 30 nm für Pentacen, bei welcher der Transistor die beste Performance besitzt [46]. Für Phthalocyaninatokupfer ist die Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Filmdicke in Feldeffekttransistoren an einzelnen Filmdicken zwischen 50 nm und 250 nm untersucht worden [47]. Alle Messungen wurden dabei aber nicht kontinuierlich für einen Film sondern an unterschiedlich dicken Einzel-Filmen durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher nun Untersuchungen am luftstabilen n-leitenden organischen Halbleiter  $F_{16}PcCu$  zur Verwendung in Feldeffekttransistoren durchgeführt werden. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Charakterisierung des elektrischen Ladungstransportes in der Halbleiter-Isolator Grenzfläche. Hierbei spielten die schichtdickenabhängigen Eigenschaften des organischen Halbleiters, insbesondere die Ladungsträgerbeweglichkeit, eine entscheidende Rolle, da diese für  $F_{16}PcCu$  noch unzureichend bekannt waren. Dafür sollten die Leitfähigkeitsmessungen auf Transistorkennlinienmessungen während des Filmwachstums ausgeweitet werden, um den Einfluss der Filmdicke auf die Transistorkenngrößen zu untersuchen. Der Einfluss des Filmwachstums auf die elektrischen Eigenschaften sollte dabei auf unterschiedlichen Substraten sowie durch die Variation der Substrattemperatur während der Abscheidung untersucht werden. Hierbei spielten das Wachstum der organischen Dünnschichten sowie die Beschaffenheit der Halbleiter-Isolator Grenzfläche eine wichtige Rolle. Schichtdickenabhängige Strukturuntersuchungen des organischen Films sowie morphologische Betrachtungen der Filmbeschaffenheit und Kristallgrößen schlossen sich daran an. Weiterhin wurde die Funktion des organischen Halbleiter-Metall-Kontaktes und die damit verbundene Ladungsträgerinjektion innerhalb realer Bauteile untersucht, um Abweichungen der Transistorkennlinien vom idealen Verlauf zu erklären.

Hierzu wurde eine vorhandene Vakuumanlage zur thermischen Dampfphasenabscheidung der Moleküle bei verschiedenen Substrattemperaturen umgebaut. Zur speziellen in-situ Charakterisierung des elektrischen Leitverhaltens und der Ladungsträgerbeweglichkeitsbestimmung während des Abscheidungsprozesses des organischen Halbleiters wurde eine Software zur schnellen Erfassung und Auswertung der Messdaten programmiert, um kontinuierliche schichtdickenabhängige Untersuchungen zu ermöglichen. Weiterhin wurden spezielle Substrate und Elektrodenstrukturen entwickelt und mittels Fotolithographie hergestellt, um die Präzision des Versuchsaufbaus und der Messungen zu erhöhen. Zum Test und Vergleich von Anlage und Software wurde der bereits bekannte organische Halbleiter Pentacen verwendet. Außerdem wurden unter technologischem Gesichtspunkt verschiedene Polymersubstrate und dielektrische Isolatormaterialien für den Übergang vom MISFET zum transparenten und flexiblen vollorganischen Transistor untersucht.

## 2. Konzeptionelle Grundlagen

Dieses Kapitel dient einer Einführung in die benötigten Grundlagen zu den durchgeführten Experimenten und zur Erarbeitung der präsentierten Ergebnisse. Zu Beginn wird auf die Grundlagen von organischen Halbleitern, auf die Funktionsweise von organischen Feldeffekttransistoren sowie auf das Wachstum von organischen Dünnschichten und die Lichtabsorption von Molekülen eingegangen. Des Weiteren findet eine Beschreibung der verwendeten Arbeitstechniken und Messverfahren statt.

### 2.1. Organische Halbleiter

Die Grundlage der organischen Halbleiter liegt in den kovalent gebundenen Kohlenstoffatomen innerhalb der Moleküle. Dabei kommt die Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen durch die  $sp^2$ -Hybridisierung zustande (siehe Abbildung 2). Die  $sp^2$ -Orbitale sind lokalisiert und ordnen sich koplanar mit einem Winkel von  $120^\circ$  zueinander an. Die  $p_z$ -Orbitale stehen senkrecht auf der Ebene der  $sp^2$ -Orbitale. Durch die Überlappung zweier  $sp^2$ -Orbitale kommt es zu einer  $\sigma$ -Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Die Energiedifferenz zwischen dem besetzten bindenden Orbital  $\sigma^-$  und dem unbesetzten anti-bindenden Orbital  $\sigma^+$  ist sehr groß. Dies führt zu den isolierenden Eigenschaften von Kohlenstoffketten [48].

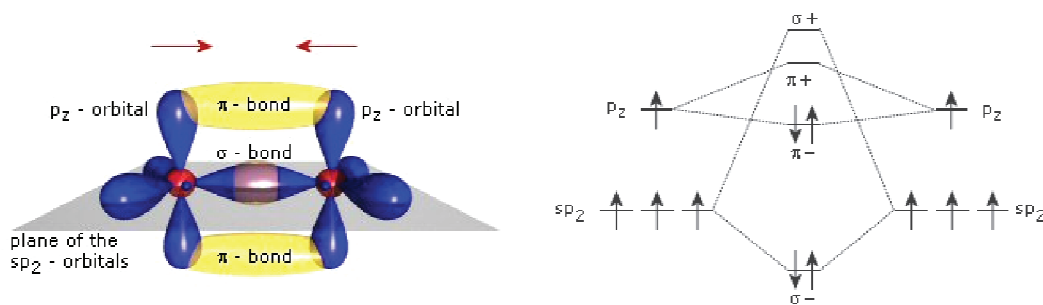


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Orbitalbindungen zweier  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome. Die in der Ebene liegenden  $sp^2$ -Orbitale bilden zwischen den Kohlenstoffatomen die bindenden  $\sigma$ -Bindungen und die senkrecht dazu stehenden  $p_z$ -Orbitale die  $\pi$ -Bindungen aus (links). Diese spalten sich jeweils in ein besetztes, bindendes ( $\sigma^-$ ,  $\pi^-$ ) und ein unbesetztes, anti-bindendes Zustand ( $\sigma^+$ ,  $\pi^+$ ) auf (rechts) (aus [49]).

Die verbleibenden  $p_z$ -Orbitale der  $sp^2$ -Hybridisierung bilden die  $\pi$ -Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Diese Bindungen haben eine viel kleinere Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) und dem tiefsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Organische Halbleiter bestehen aus mehreren Atomen, welche größere Moleküle bilden, typischerweise mit Benzolringen als Basiszelle. Die Bindungsverhältnisse in Benzol lassen sich durch die  $sp^2$ -Hybridisierung der sechs Kohlenstoffatome beschreiben. Gegeben durch die Bindungswinkel von  $120^\circ$  zwischen den C-C-Bindungen, bilden die sechs Kohlenstoffatome dadurch ein regelmäßiges Sechseck (siehe Abbildung 3). Alle Kohlenstoffatome liegen so innerhalb einer Ebene. Die p-Orbitale stehen hierbei senkrecht auf dieser Ebene und jedes dieser p-Orbitale überlappt mit seinem Nachbarn. Hierdurch sind die  $\pi$ -Elektronen der sechs p-Orbitale nicht mehr auf die Doppelbindungen lokalisiert, sondern können sich über das Molekül verteilen. Es entsteht eine ringförmige Elektronenwolke über und unter der Molekülebene. Die Verteilung der Elektronen über die ringförmige Elektronenwolke im Molekül geht einher mit einem größeren Energiegewinn, wodurch diese Verbindungen eine hohe Stabilität aufweisen [48].

Für größere Moleküle gehen somit die  $\pi$ -Bindungen in eine delokalisierte Wellenfunktion über, welche meist über das ganze Molekül hinweg ausgedehnt ist. Die Energiedifferenz zwischen den besetzten  $\pi$ - und den unbesetzten Zuständen  $\pi^+$  in diesem  $\pi$ -System wird mit steigendem Grade der Delokalisierung kleiner. Im Vergleich zu den  $\sigma$ -Elektronen ist der Beitrag der  $\pi$ -Elektronen zur Bindung des Moleküls schwach. Die geringe Energiedifferenz der  $\pi$ -Bindungen ermöglicht die Absorption von Licht und die Fluoreszenz der Moleküle im sichtbaren Bereich [50].

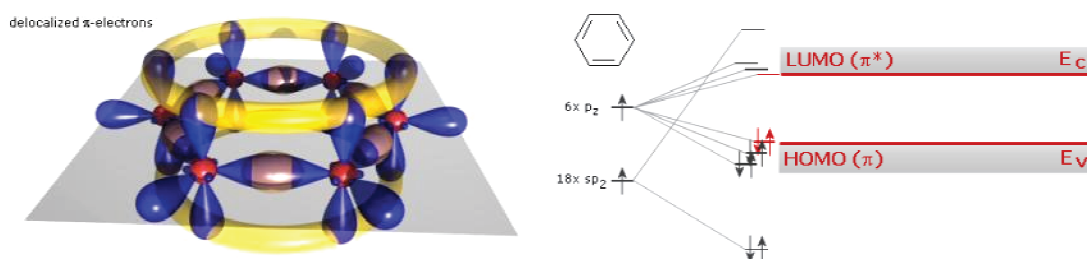


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Benzolrings (links) mit den in der Ebene liegenden  $\sigma$ -Bindungen (blau) und den ober und unterhalb des Moleküls delokalisierten  $\pi$ -Elektronen (gelb). Die Energieniveaus des Benzols spalten sich dabei in freie (LUMO) und besetzte Zustände (HOMO) auf, vergleichbar mit dem Leitungsband  $E_c$  und Valenzband  $E_v$  anorganischer Halbleiter (rechts) (aus [49]).

Die Delokalisierung eines der vier Valenzelektronen jedes Kohlenstoffatoms, welches zu der Ausbildung des  $\pi$ -Elektronensystems führt wird auch Konjugation genannt. Hierdurch wird ein Transport von elektrischen Ladungen entlang des konjugierten Moleküls ermöglicht. Man spricht auch von abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen zwischen kovalent gebundenen Kohlenstoffatomen (siehe Abbildung 3). Die Konjugation bildet daher die allgemeine Grundvoraussetzung für den Ladungstransport in organischen Halbleitern.

### 2.1.1. Ladungstransport in organischen Halbleitern

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern mit starker kovalenter bzw. ionischer Bindung zwischen den Gitterplätzen weisen organische Halbleiter einen schwachen Zusammenhalt durch Van-der-Waals Kräfte der einzelnen Moleküle untereinander auf. Die Überlappung der Molekülorbitale ist aber essentiell für den Ladungstransport von Molekül zu Molekül. Die geringe Kopplung bewirkt somit nur eine geringe Aufspaltung der Energieniveaus, woraus sich nur sehr schmale Energiebänder ergeben (siehe Abbildung 3) [50].

In Abbildung 4 sind unterschiedliche organische Moleküle mit ihren Ionisationsenergien und Elektronenaffinitäten bzw. den Lagen der HOMO und LUMO Niveaus dargestellt. Im Vergleich dazu sind die Austrittsarbeiten einiger Metalle eingezeichnet. Durch die Lage der Energieniveaus wird ersichtlich, dass zum Beispiel Pentacene in Kontakt mit Gold einen Lochleiter darstellt. Es wird die Injektion von Löchern in den Halbleiter bevorzugt, man spricht von einem p-leitendem Charakter des Pentacene. Zu der Ausbildung von Injektionsbarrieren nach dem Schottky-Modell siehe Kapitel 2.3. Für die elektrische Leitfähigkeit eines organischen Halbleiters spielt die Morphologie, das Wachstum der organischen Moleküle und die Wechselwirkung der Moleküle untereinander im Festkörper eine wichtige Rolle.

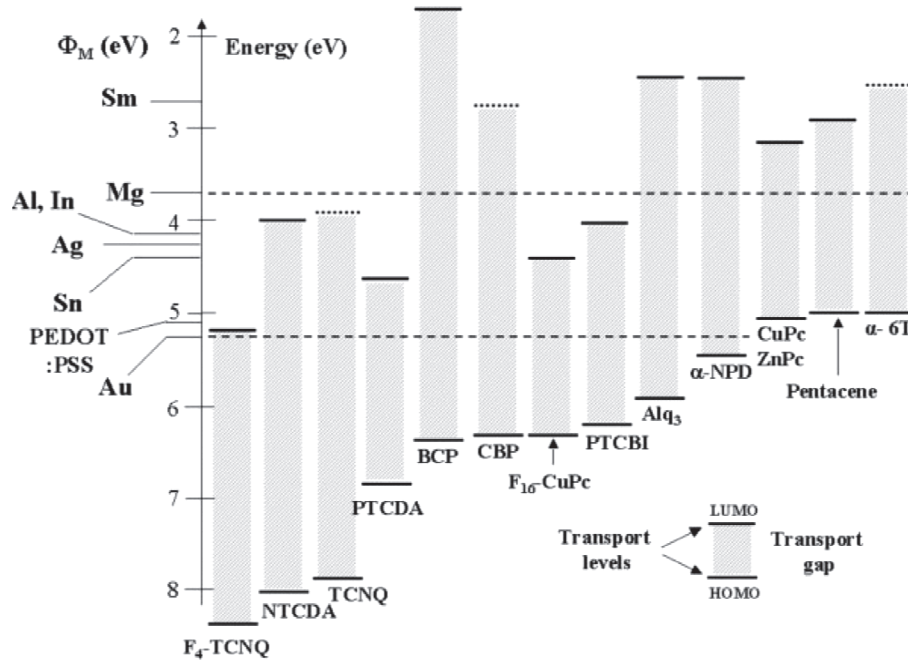


Abbildung 4: Vergleich der Austrittsarbeit von Metallen und der Ionisationsenergie IE sowie der Elektronenaffinität EA (der HOMO und LUMO Position) verschiedener organischer Moleküle. Dabei repräsentiert Null der Energieskala das gemeinsame Vakuumlevel (aus [51]).

### ***Spezifische elektrische Leitfähigkeit***

Im Allgemeinen wird die elektrische Leitfähigkeit eines Materials durch das Produkt aus Konzentration der Ladungsträger und ihrer Beweglichkeit beschrieben. Dabei ist die Beweglichkeit  $\mu$  die mittlere Driftgeschwindigkeit  $v_D$  der Ladungsträger bei einer gegebenen elektrischen Feldstärke  $E$  (mit  $v_D = \mu E$ ). Die Ladungsträgerkonzentration kann durch Photoanregung oder Injektion in den meisten organischen Halbleitern über viele Größenordnungen variiert werden. Daraus ergibt sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit zu:

$$\sigma = q n \mu_n + q p \mu_p \quad (1)$$

Dabei ist  $q$  die Ladung,  $n$  die Elektronendichte und  $p$  die Lochdichte sowie  $\mu_n$  die Beweglichkeit der Elektronen und  $\mu_p$  deren der Löcher. Nach dem Ohmschen Gesetz lässt sich die Leitfähigkeit durch einen Kanal außerdem wie folgt berechnen:

$$\sigma = \frac{L}{W d} \frac{I}{U} \quad (2)$$

Hierbei beschreibt  $A = W d$  die Querschnittsfläche und  $L$  die Länge des Kanals.  $U$  gibt die über die Länge  $L$  anliegende Spannung und  $I$  den durch den Kanal fließenden Strom an.

Die Beweglichkeit  $\mu$  der Ladungsträger unterscheidet sich dabei stark zwischen ultrareinen Molekülkristallen, den organischen Kristallen und den ungeordneten organischen Festkörpern oder Polymeren. In molekularen Einkristallen zeigt sich bei Raumtemperatur eine Ladungsträgerbeweglichkeit von etwa  $1 - 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , in polykristallinen oder amorphen Schichten hingegen nur noch eine von etwa  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [50]. Der Grund für die verschiedenen Größenordnungen der Beweglichkeit in organischen Halbleitern liegt im Mechanismus, welcher die Bewegung der Ladungsträger bedingt. Der Überlapp der Wellenfunktion, die Kopplung der Elektronen mit Phononen (Polaronen) und die Präsenz von Defekten spielen dabei eine große Rolle. In ultrareinen Kristallen werden die Ladungsträger nur noch an Phononen gestreut. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Phonondichte und damit die Streuwahrscheinlichkeit ab. Es kommt dadurch zu einer Erhöhung der Beweglichkeit. Man bezeichnet diesen Prozess der Leitfähigkeit als Bandleitfähigkeit.

Im Gegensatz zu ultrareinen Kristallen sind die Ladungsträger in ungeordneten molekularen Festkörpern auf den Molekülen lokalisiert und müssen zu ihrem Transport von Molekül zu Molekül thermisch aktiviert werden. Bei Polymeren sind zwar hingegen die  $\pi$ -Bindungen entlang der Kette delokalisiert und formen dadurch ein eindimensionales elektronisches System. Die Transporteigenschaften sind aber durch Effekte innerhalb der eindimensionalen Kette oder dem Sprung der Ladungsträger von Kette zu Kette begrenzt. Dadurch zeigt sich kein Bandtransport, jedoch ein thermisch aktivierter Hopping-Transport innerhalb des organischen Halbleiters. Des-



halb wird in den ungeordneten molekularen Festkörpern die Beweglichkeit mit zunehmender Temperatur größer. Man bezeichnet den Prozess der Leitfähigkeit als Hüpfleitfähigkeit (Hopping-Leitfähigkeit).

Für die Beschreibung des Ladungsträgertransportes in ungeordneten organischen Halbleitern existieren verschiedene Modelle:

#### ***Variable-Range Hopping Model***

Das Variable-Range Hopping Model beschreibt den Ladungstransport von Ladungsträgern durch Hüpfen zwischen lokalisierten elektronischen Zuständen aufgrund des quantenmechanischen Tunnelns durch Energiebarrieren. Die Hüpfwahrscheinlichkeit ist hierbei abhängig von der Entfernung und der energetischen Verteilung der lokalisierten Zustände. Die Ladungsträger können dabei entweder über eine geringe Distanz mit hoher Aktivierungsenergie oder über eine längere Distanz mit niedriger Aktivierungsenergie hüpfen. Da das Hüpfen thermisch aktiviert wird, steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit mit höherer Temperatur. Innerhalb von Feldeffekttransistoren führt eine anliegende Gate-Spannung zu einer Anreicherung der Ladungsträgerkonzentration innerhalb der Halbleiter-Isolator Grenzfläche. Hierdurch werden niedrige Energiezustände besetzt, wodurch die Aktivierungsenergie sinkt und die Ladungsträgerbeweglichkeit im Leitungskanal steigt. Des Weiteren hängt die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen stark vom Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen der Moleküle ab [52]. Dies bestätigt die Beobachtung, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Halbleitern mit größerem Überlapp der delokalisierten Molekülorbitale zwischen benachbarten Molekülen größer ist. Abschließend lässt sich sagen, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit abhängig von der Temperatur, der Gate-Spannung und der Anordnung der Moleküle bzw. der Kopplung zwischen den Molekülen ist [53].

#### ***Multiple Trapping and Release Model***

Das Multiple Trapping and Release Model wurde von Gilles Horowitz [54] vom Ladungstransport in amorphem Silizium für die Beschreibung von organischen Transistoren abgeleitet. Es geht davon aus, dass die meisten Ladungsträger in dem Kanal in lokalisierten Fallenzuständen gefangen sind. Die Fallenzustände haben ihre Ursache in chemischen oder strukturellen Defekten innerhalb des Halbleiters. Die Ladungsträger können sich dabei nicht ohne weiteres von einem zum nächsten Zustand bewegen, sondern werden durch thermische Anregung in ein zusätzliches Transportniveau gehoben, indem sie sich dann bewegen können. Die Anzahl der Ladungsträger, die für den Transport zur Verfügung stehen, hängt dadurch von der Energie der Fallenzustände und dem Transportniveau sowie der Temperatur und der Gate-Spannung ab [54].

Durch dieses Model kann der Transport in organischen Halbleitern mit großem intermolekularem Orbitalüberlapp wie in polykristallinen Filmen und polymeren Halbleitern mit Ladungsträgerbeweglichkeiten von über  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beschrieben werden [54]. Wohingegen das zuvor beschriebene Variable-Range Hopping Model ungeordnete organische Halbleiter mit geringeren Ladungsträgerbeweglichkeiten kleiner  $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  besser beschreibt [55].

Ob Ladungsträgerfallen einen signifikanten Einfluss auf die Kennlinie haben, kann aus dem Skalierungsgesetz der Schichtdickenabhängigkeit des Stromes bei einem gegebenen mittleren elektrischen Feld  $E = U/d$  direkt abgelesen werden, ohne dass die Feldstärkeabhängigkeit der Beweglichkeit genau bekannt sein muss. Dabei existieren folgende Grenzfälle (übernommen aus [50]):

### ***Injektionslimitierung***

In diesem Fall kann der Kontakt nicht genügend Ladungsträger liefern, um Raumladungen aufzubauen. Bei einem Isolator ist dann per Definition das elektrische Feld zwischen den Kontakten homogen:  $E(x) = E = U/d$ . In diesem Fall wird die Kennlinie durch den Injektionsstrom als Funktion von  $F$  bestimmt. Damit ist, unabhängig von den Details der Injektion, die Stromdichte für eine gegebene Feldstärke unabhängig von der Schichtdicke.

### ***Raumladungsbegrenzter Strom ohne Haftstellen bzw. mit gefüllten Haftstellen (TF-SCLC oder SCLC)***

Bei einem raumladungsbegrenzten Strom ist der Kontakt ohmsch und Raumladungen am Kontakt begrenzen den Stromfluss. Bei einem gegebenen mittleren elektrischen Feld nimmt die Stromdichte dann umgekehrt proportional zur Schichtdicke des organischen Halbleiters ab. Es gilt  $j = f(U/d)/d$  und somit ist  $j \sim d^{-1}$ .

### ***Raumladungsbegrenzter Strom mit energetisch verteilten Fallenzuständen (TCLC)***

In diesem Fall hat die feldstärkenabhängige Beweglichkeit keinen Einfluss auf die Skalierung. Die Schichtdickenabhängigkeit mit verteilten Fallenzuständen ist also noch deutlich ausgeprägter als bei fallenfreiem Transport, insbesondere bei tiefen Temperaturen. Es gilt daher für das Skalierungsgesetz:  $j \sim d^{-l}$  mit  $l > 1$ .



### 2.1.2. Wachstumsmechanismen von organischen Molekülen in dünnen Filmen

Das Filmwachstum und somit die Abscheidung von organischen Molekülen auf einer Oberfläche wird durch eine Vielzahl von Prozessen beeinflusst. Im Wesentlichen spielen dabei die Adsorption und Desorption der Moleküle, sowie die Diffusion auf der Oberfläche und die Nukleation der Moleküle eine wichtige Rolle für das Filmwachstum (siehe Abbildung 5).

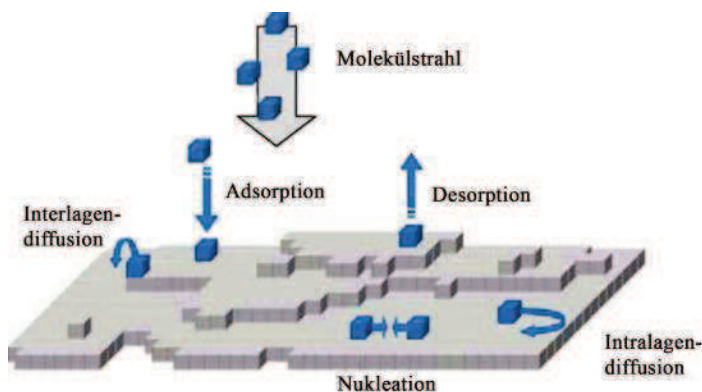


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Prozesse beim Filmwachstum von organischen Molekülen. Der Molekülstrahl wird dabei durch die Aufdampfprate definiert. Das Verhältnis der Adsorption der Moleküle und der Desorption steuert dabei das Filmwachstum. Die Nukleation von Molekülen ermöglicht die Bildung von Monolagen bzw. Inseln. Weiterhin bestimmt die Inter- und Intralagendiffusion das Verhältnis zwischen Lagen- und Inselwachstum (übersetzt aus [56]).

Das Wachstum organischer Dünnsfilme kann dabei im Allgemeinen in drei unterschiedliche Mechanismen eingeteilt werden (siehe Abbildung 6): Das reine Inselwachstum, auch als Volmer-Weber Wachstum bekannt, das reine Lagenwachstum, benannt nach F. C. Frank und J. H. van der Merwe und das kombinierte Lagen- und Inselwachstum (Stranski-Krastanov Wachstum) [57][58][59].

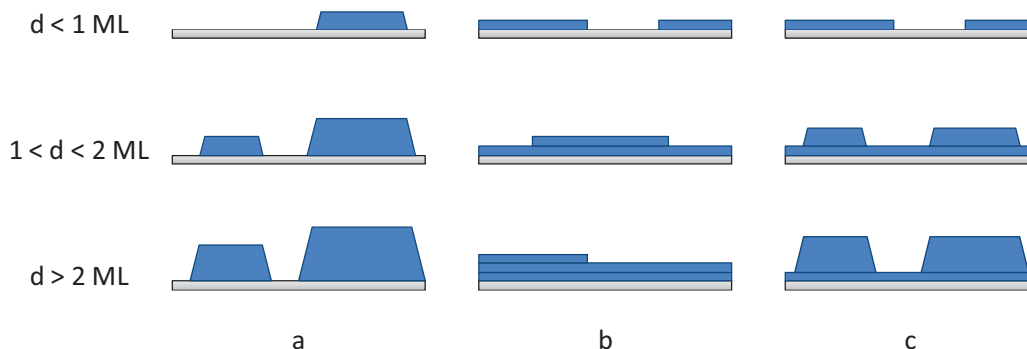


Abbildung 6: Schematische Darstellung der organischen Filmwachstumsmechanismen: a) Inselwachstum (Volmer-Weber Wachstum), b) Lagenwachstum (Frank-van der Merwe Wachstum), c) kombiniertes Lagen- und Inselwachstum (Stranski-Krastanov Wachstum) (nach [57]).

Die Art des jeweiligen Schichtwachstums der organischen Moleküle in dünnen Filmen ergibt sich aus dem Verhältnis der Kohäsionsenergie  $E_{ko}$  und der Adhäsionsenergie  $E_{ad}$ . Die Kohäsionsenergie ist ein Maß für die Wechselwirkung der Moleküle untereinander und die Adhäsionsenergie für die Wechselwirkung der einzelnen Moleküle zum Substrat. Je nach Verhältnis der Energien ergeben sich die unterschiedlichen Wachstumsmechanismen [58]:

$$E_{ad} < E_{ko} \quad \text{Inselwachstum (Volmer-Weber Wachstum)}$$

$$E_{ad} > E_{ko} \quad \text{Lagenwachstum (Frank-van der Merwe Wachstum)}$$

$$E_{ad} \approx E_{ko} \quad \text{kombiniertes Wachstum (Stranski-Krastanov Wachstum)}$$

Beim Inselwachstum wirken die zuerst abgeschiedenen Moleküle als Kristallisationskeime für die nachfolgenden Moleküle. Darauf wachsen isolierte Inseln, die erst mit zunehmender Schichtdicke zusammenwachsen und so einen geschlossenen Film bilden. Die Ursache dafür ist, dass die abgeschiedenen Moleküle eine größere Kohäsionsenergie untereinander als Adhäsionsenergie zum Substrat aufweisen.

Das Lagenwachstum oder Frank-van der Merwe Wachstum hingegen stellt den entgegengesetzten Fall dar. Hierbei ist die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat stärker, als die Wechselwirkung der Moleküle untereinander. Die Kohäsionsenergie ist in diesem Falle kleiner als die Adhäsionsenergie. Es kommt bei der Abscheidung der Moleküle zuerst zu einer Ausbildung von einer kompletten Monolage auf der Substratoberfläche, bevor sich eine weitere Monolage darauf bildet.

Beim kombinierten Wachstum bildet sich zunächst ein Film von ein bis zwei Monolagen aus, auf dem dann das weitere Wachstum nach dem Inselmechanismus erfolgt. Die Ursache dafür kann unter anderem darin liegen, dass die ersten Monolagen das Substrat abschirmen, wodurch dann die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen dominiert. Andererseits kann auch der Fall gegeben sein, dass die anfänglich gewachsene Struktur und die Orientierung der Moleküle nicht in der Volumenstruktur fortgesetzt werden kann und es dadurch zu einem Inselwachstum kommt [57]. Das zu Beginn vorherrschende Lagenwachstum ist dabei aber nicht nur auf die erste Monolage beschränkt. Es können auch zuerst 4 - 5 abgeschlossene Monolagen wachsen, wobei die Moleküle dann aber später beim Übergang zum Inselwachstum mit in die wachsenden Inseln eingebaut werden. Auf diese Weise bleiben aber wiederum nur die ersten ein bis zwei Monolagen unter den Inseln übrig [58].

Am Häufigsten treten im Bereich organischer Dünnsfilme Inselwachstum und kombiniertes Wachstum auf [57]. Großen Einfluss auf die Art des Wachstums besitzen sowohl das Substrat,

als auch die Aufdampftrate und die Substrattemperatur. Eine höhere Temperatur begünstigt dabei das Entstehen größerer Kristallite [58].

### 2.1.3. Lichtabsorption von Molekülen in dünnen Filmen

Durch die Lichtabsorption eines Moleküls geht es in einen angeregten Zustand über. Bei dieser Anregung entsteht ein Exziton, ein intra- oder intermolekulares Elektron-Loch-Paar. Man unterscheidet dabei drei verschiedene Arten von Exzitonen (siehe Abbildung 7) [50]:

Frenkel-Exzitonen sind exzitonische Anregungszustände, bei denen das korrelierte Elektron-Loch-Paar auf dem gleichen Molekül lokalisiert ist und sich in dieser Form durch das Festkörperlattice bewegen kann. Bei dieser elektronischen Anregung kommt es zu einer Ladungsverschiebung im Molekül, es entsteht ein Dipolmoment charakteristisch für den Übergang. Dahingegen beschreiben Wannier-Exzitonen den neutralen Anregungszustand in anorganischen Kristallen. Der Abstand zwischen den angeregten Ladungsträgern des Exzitons ist meist eine Größenordnung größer als der Abstand der Gitterbausteine. Wannier-Exzitonen sind in organischen Kristallen jedoch nicht bekannt. Des Weiteren existieren Charge-Transfer Exzitonen, eine Art ionischer Zustand. Hierbei wird ein Elektron oder Loch durch die Anregung auf ein Molekül in der Nachbarschaft übertragen und es entsteht dadurch ein Ionenpaar. Die Anregungszustände sind dabei neutral, aber polar [50].

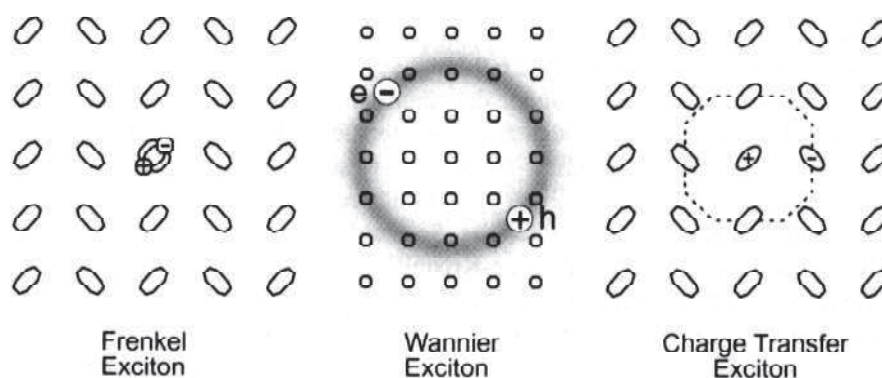


Abbildung 7: Schematische Darstellung eines Frenkel-Exzitons (links), eines Wannier-Exzitons (Mitte) und eines Charge-Transfer-Exzitons (rechts) (aus [50]).

Im Festkörper (organischer Dünnschicht) wechselwirkt der Dipol des Exzitons mit einem benachbarten Molekül (Dimerenkopplung). Es wird dabei ein Dipolmoment induziert. Das kann bis zu

einer intermolekularen Ladungstrennung führen. Dies beschreibt den Übergang eines Frenkel zu einem Charge-Transfer Exziton.

Die Anordnung dieser beiden miteinander wechselwirkenden Dipole zueinander kann nach dem Modell der Chromophorenkopplung eine Änderung des Absorptionsspektrums ergeben. Dabei kann eine Anregung von Exzitonen durch eingestrahktes Licht nur erfolgen, wenn die Übergangsdipole parallel zum elektrischen Feld des Lichtes stehen, denn je geringer die Möglichkeit einer Wechselwirkung der Moleküle mit dem elektrischen Feldvektor des Lichtes (stehende Moleküle), desto geringer die Absorption. Das Modell der Chromophorenkopplung geht auf Kasha et. al zurück und lässt sich in folgende Grenzfälle aufteilen [50][60][61]:

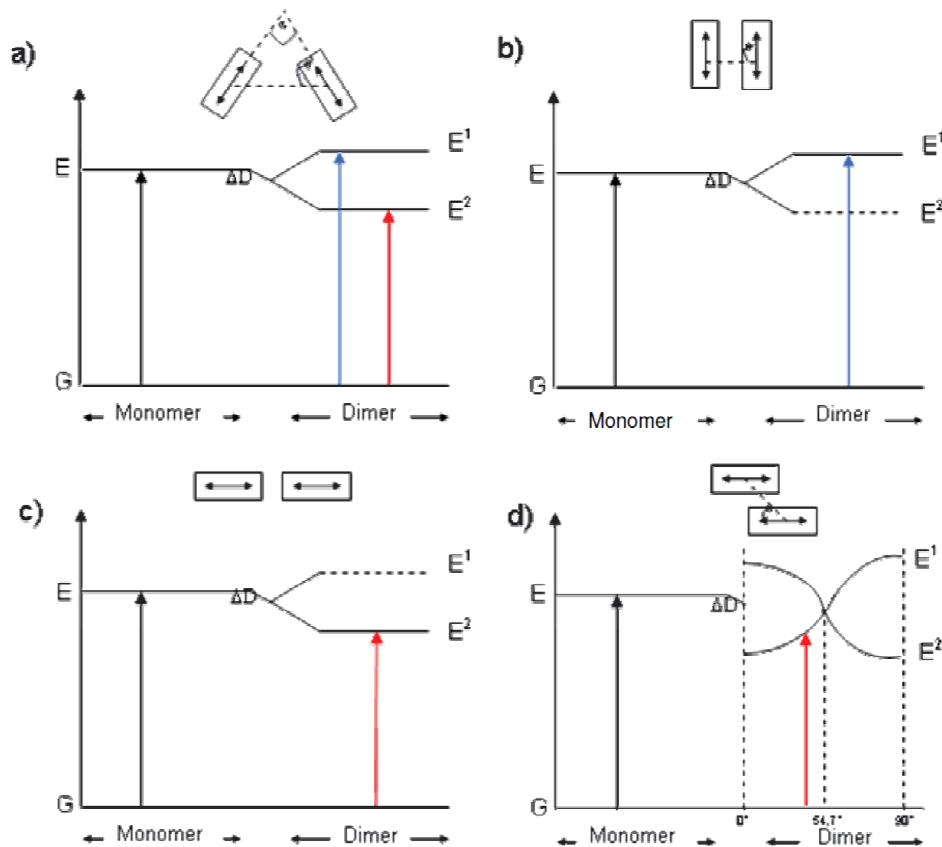


Abbildung 8: Energieniveaus von Dimeren mit exzitonischer Wechselwirkung im Fall von a) "oblique" Anordnung, b) "face-to-face" Anordnung, c) "head-to-tail" Anordnung und der d) "slipped-cofacial" Anordnung. Dabei zeigen die Pfeile in den Kästchen die Richtung des Übergangsdipolmoments an. Die blauen Pfeile zeigen hypsochrom, die roten Pfeile bathochrom verschobene Übergänge in einem Dimer gegenüber dem Monomer an (aus [61] und [62]).

Der erste Fall beschreibt die Übergangsdipole zweier Moleküle, die gewinkelt zueinander liegen (siehe Abbildung 8 a). Dies tritt unter anderem in Kristallen auf, in deren Elementarzellen zwei

Moleküle vorliegen. In dieser Anordnung, welche auch "oblique" Anordnung genannt wird, sind zwei Übergänge erlaubt und somit sieht man im Spektrum eine Bandenaufspaltung im Vergleich zum Monomer. Diese Aufspaltung wird auch Davydov-Aufspaltung genannt und beruht auf der Resonanz-Wechselwirkung zwischen nicht-translationsäquivalenten Molekülen im Anregungszustand. Dabei kommt es zu einer Aufspaltung jedes Moleküls in maximal  $2Z$  Terme im Kristall, wenn  $Z$  die Anzahl der Moleküle in der Einheitszelle ist.

Im zweiten Fall sind die Übergangsdipole parallel zueinander orientiert, welches als H-Aggregat oder auch "face-to-face" Anordnung bezeichnet wird (siehe Abbildung 8 b). Diese Anordnung bewirkt eine Exzitonenabsorption bei höheren Frequenzen (hypsochrome Verschiebung), da der erlaubte phasengleiche Übergang energetisch ungünstig ist.

Die dritte Möglichkeit ist die "head-to-tail" Anordnung (siehe Abbildung 8 c). Hierbei sind die Dipole hintereinander aufgereiht (J-Aggregat). Der phasengleiche Übergang ist dadurch energetisch günstig und die Absorption wird zu kleineren Frequenzen verschoben (bathochrome Verschiebung).

Die vierte Variante beschreibt den Fall für Moleküle, die gegeneinander verschoben sind (siehe Abbildung 8 d). Sie wird "slipped-cofacial" genannt. Der Winkel  $\theta$  stellt die Verschiebung der Moleküle zueinander dar, und beschreibt dabei den Übergang von der "head-to-tail" Anordnung ( $\theta = 0^\circ$ ) zur face-to-face Anordnung ( $\theta = 90^\circ$ ).

Nach dem Modell der Chromophorenkopplung kann somit durch die Änderung des Absorptionsspektrums eine Aussage über die relative Lage der Moleküle zur Einfallsrichtung des Lichts gemacht werden. Es ist daher möglich, aus der Bandenverschiebung oder Bandenaufspaltung im Absorptionsspektrum eines Dimers bezüglich des analogen Monomers die Anordnung zweier Moleküle im Dimer und damit der Moleküle in dünnen Filmen zu bestimmen.

#### 2.1.4. Pentacen als organischer Halbleiter

Pentacen ist ein viel untersuchtes Molekül [4][6][13][28]. Es setzt sich aus fünf annelierten Benzol-Ringen zusammen und hat eine Länge von 1,61 nm (siehe Abbildung 9). Die delokalisierte  $\pi$ -Elektronenwolke erstreckt sich dabei über das ganze Molekül. Das Absorptionsmaximum des Moleküls liegt bei 580 nm. Dadurch hat Pentacen eine dunkelblaue Farbe. Die Bandlücke beträgt 2,2 eV. Durch die Lage der HOMO 4,9 eV und LUMO Niveaus 2,7 eV besitzt das Molekül einen p-leitenden Charakter (vergleiche Abbildung 4) [28].

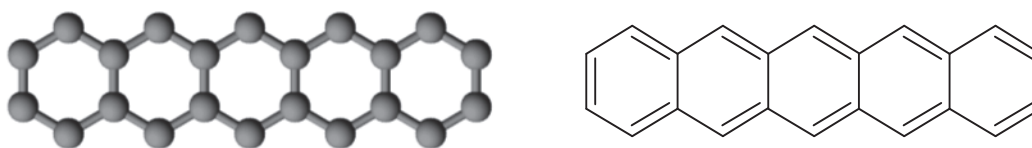


Abbildung 9: Farbkodiertes räumliches Modell und allgemeine Strukturformel des Pentacen Moleküls.

Präpariert man Pentacen als Dünnschicht, dann wachsen die ersten Monolagen in einkristallinen Inseln mit einigen Mikrometern Größe. Darauf bilden sich kleinere Inseln aus stehenden Molekülen mit terrassenförmigen Stufen mit einer Höhe von 15,4 Å [13][28]. Für das Wachstum von Pentacen auf Siliziumdioxid wurde mittels Röntgenbeugung nachgewiesen, dass Pentacen für die ersten vier Monolagen ein reines Lagenwachstum aus stehenden Molekülen aufweist [56]. Danach beginnt ein Inselwachstum. Es werden nun nicht mehr alle Monolagen komplett abgeschlossen, bevor das Wachstum einer neuen Lage begonnen wird (siehe Abbildung 10). Die Oberflächenrauigkeit nimmt dadurch zu.

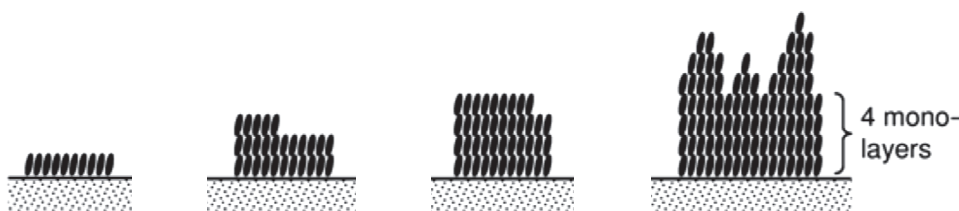


Abbildung 10: Filmwachstum von Pentacen auf Siliziumdioxid. Es existiert für die ersten vier Monolagen ein reines Lagenwachstum bevor ein Inselwachstum einsetzt. Die Rauigkeit des Filmes nimmt dadurch erheblich zu (aus [56]).

Durch seine kristalline Struktur, welche nur durch die geringe Nukleation der Inseln beim Wachstum des Filmes gestört wird und die einen hohen Überlapp der  $\pi$ -Orbitale in der (001) Ebene ermöglicht, besitzt Pentacen eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit. Je nach Präparationstemperatur liegt die Beweglichkeit bei  $0,04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Raumtemperatur und  $0,62 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer Substrattemperatur von  $120^\circ \text{ C}$  [28][54]. Es zeigt sich, dass höhere Temperaturen zur Bildung von größeren Inseln führen, welches eine geringere Anzahl von Grenzflächenfallen bedingt und somit zu einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit führt [56][63].

Pentacen ist kein stabiles Molekül, sondern oxidiert bereits durch Licht an der Umgebungsluft. Durch die Oxidation eines Benzolrings wird ein Wasserstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt, welches eine Doppelbindung zum Kohlenstoff ausbildet. Dadurch wird die Konjugation des Benzolrings gestört und dies vermindert wiederum die Ausdehnung des Elektronensystems über das gesamte Molekül. Hieraus entsteht ein Molekül mit veränderten Orbitalenergien, welches nicht mehr am Ladungstransport im Halbleiter teilnimmt. Dadurch sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit im Dünnsfilm [64].

### **2.1.5. Perfluoriertes Phthalocyaninatokupfer als organischer Halbleiter**

Phthalocyanine sind chemisch und thermisch beständige Farbstoffe im blau-violetten bis grünen Farbbereich [65]. Sie absorbieren Licht im roten Wellenlängenbereich bei etwa  $650 - 680 \text{ nm}$  (Q-Bande) und im kurzwelligen Bereich bei  $340 \text{ nm}$  (Soret-Bande). Ihr Hauptanwendungsgebiet liegt aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$  im Farbstoffsektor [65]. Die Phthalocyanin-Synthese wurde im Jahre 1907 durch von Braun und Tscherniac entdeckt [66]. Erst Mitte der 30er Jahre wurde dann ihre Struktur aufgeklärt [67][68]. Das Phthalocyanin Molekül ist ein flaches, zweidimensionales Molekül. Charakteristisch für das Molekül ist ein dianionisches  $18 \pi$ -Elektronensystem, welches sich über die inneren 16 Atome erstreckt. Es ist aus vier Isoindol-Einheiten, die durch Stickstoffatome verbunden sind, aufgebaut (siehe Abbildung 11) [65].

Die ständige Entwicklung von Verfahren zur Synthese von bekannten und neuen Derivaten des Phthalocyanins durch die Möglichkeit ihrer einfachen chemischen Modifikation macht das Molekül für verschiedene Einsatzzwecke interessant. Die Molekülklasse der Phthalocyanine umfasst alle monomeren metallfreien Phthalocyanine und die Metallkomplexe des Phthalocyanins sowie weitere Substitutionen des Zentralatoms und der äußeren C-H Randgruppen [69]. Das Molekül ist sehr temperaturbeständig. Komplexe mit Cu, Zn als Zentralmetall sowie metallfreie Komplexe sind stabil bis  $400^\circ \text{ C}$  [54]. Dies ermöglicht die Präparation von organischen Dünnsfilmen mittels physikalischer Dampfphasenabscheidung im Vakuum. Des Weiteren ist es weitgehend unlöslich in den gängigen Säuren, Laugen und organischen Lösungsmitteln [59].



Im Falle des perfluorierten Phthalocyanins sind alle 16 äußeren Wasserstoffatome des Phthalocyaninmoleküls durch Fluoratome ersetzt (siehe Abbildung 11). Weiterhin besitzt das Molekül in elektronischen Bauteilen meist ein Kupferatom als Zentralatom. Als Abkürzung wird in dieser Arbeit für das Molekül  $F_{16}PcCu$  verwendet.

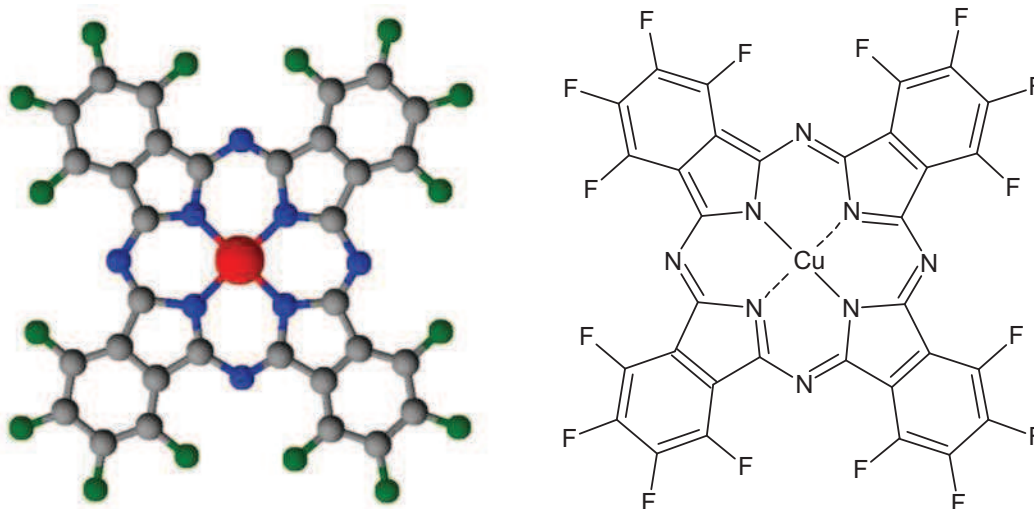


Abbildung 11: Farb-kodiertes räumliches Modell und allgemeine Strukturformel des perfluorierten Phthalocyaninatokupfer ( $F_{16}PcCu$ ) Moleküls.

Durch die Substitution der Wasserstoffatome an der äußeren Peripherie des Phthalocyanins durch Fluor kommt es zu einer Absenkung der elektrischen Energieniveaus. Die Energieniveaus liegen für  $PcCu$  bei 5,2 eV (HOMO) und 3,1 eV (LUMO) und für  $F_{16}PcCu$  bei 6,3 eV (HOMO) und 4,4 eV (LUMO) (vergleiche Abbildung 4). Für dünne Filme auf wasserstoffterminiertem Silizium steigt das Ionisationspotential von 4,8 eV ( $PcCu$ ) auf 6,3 eV ( $F_{16}PcCu$ ) an [70]. Auf Gold wurde ein Anstieg von 5,2 eV ( $PcCu$ ) auf 6,3 eV ( $F_{16}PcCu$ ) festgestellt [71]. Der Abstand von HOMO und LUMO Energieniveau bleibt hingegen nahezu unverändert. Ähnliches Verhalten kann auch für teilfluorierte Phthalocyanine, bei denen nicht alle 16 sondern nur 4 oder 8 Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt wurden, beobachtet werden. Die Energieniveaus liegen dabei zwischen dem unfluorierten und perfluorierten Phthalocyanin [39].

Durch die Lage der Energieniveaus kann im Allgemeinen für  $PcCu$  ein p-leitender Charakter nachgewiesen werden, wohingegen die teilfluorierten Phthalocyanine  $F_4PcCu$  und  $F_8PcCu$  ambipolaren Transport aufweisen [39]. Ultrareine  $PcCu$  Kristalle zeigen hingegen einen ambipolaren Transport, wobei die Elektronenbeweglichkeit um Größenordnungen kleiner ist als die Löcherbeweglichkeit [72]. Durch die noch tiefer liegenden Energieniveaus besitzt  $F_{16}PcCu$  hingegen einen n-leitenden Charakter [39][65]. Dies ermöglicht die Herstellung von n-leitenden



Transistoren, welche für elektronische Schaltungen in Anlehnung an die CMOS-Architektur benötigt werden.

Durch die Absenkung der Energieniveaus bei  $F_{16}PcCu$  wird weiterhin eine Oxidation des Moleküls durch Sauerstoff unterbunden. Dadurch wird die Verwendung der Moleküle in elektronischen Bauteilen ohne Verkapselung ermöglicht. Es wurde bereits gezeigt, dass Transistoren aus  $F_{16}PcCu$  ohne nennenswerte Veränderung an Luft gelagert werden können [37][38]. Ein weiterer Vorteil der großen Elektronenaffinität ist, dass hierdurch auch Edelmetalle wie Gold als Elektrodenmaterial verwendet werden können und somit diese ebenfalls vor Oxidation geschützt sind.

Das Wachstum der Filme spielt auch hier eine wichtige Rolle für den Ladungstransport durch den Halbleiter. Für das Wachstum von  $F_{16}PcCu$  Molekülen wurden auf Silizium-Substraten stehende Moleküle gefunden. Bei genauer Betrachtung zeigt sich, dass sich auf Siliziumdioxid zuerst eine ungeordnete Lage aus liegenden Molekülen bildet, bevor darauf stehende Moleküle aufwachsen (siehe Abbildung 12) [73][74]. Diese ungeordnete Grenzflächenlage (disordered interfacial layer) besitzt eine Höhe von etwa 6,5 Å. Daraus lässt sich auf eine Doppellage von liegenden Molekülen schließen, da der Ebenenabstand von liegenden Moleküllagen ca. 3,15 Å beträgt [73].

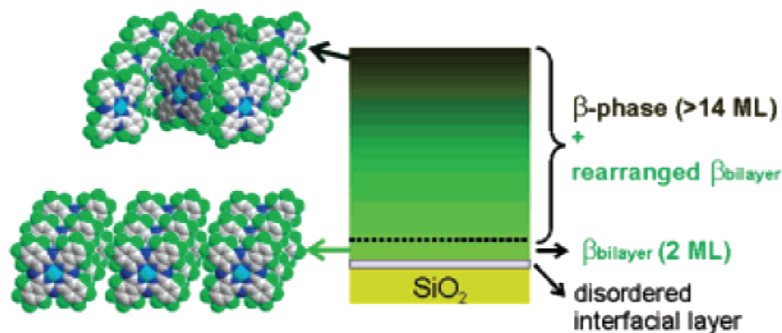


Abbildung 12: Darstellung des Wachstums von  $F_{16}PcCu$  auf Siliziumdioxid. Das Wachstum beginnend mit einer ungeordneten Lage (disordered interfacial layer) auf dem Substrat, gefolgt von der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur und der darauf wachsenden  $\beta$ -Struktur (aus [74]).

Die auf der ungeordneten Grenzflächenlage aufwachsenden Moleküle bilden in den ersten zwei Monolagen eine  $\beta_{bilayer}$ -Struktur, welche danach in die für Phthalocyanine bekannte  $\beta$ -Struktur übergeht [65][74]. Die  $\beta_{bilayer}$ -Struktur besteht aus Molekülstapeln in (010) Richtung, wobei die Molekülebene fast parallel zur (100) Richtung mit einem Winkel von etwa  $0^\circ - 16^\circ$  liegt (siehe Abbildung 13 links) [74]. In der  $\beta$ -Struktur bilden die Moleküle Stapel aus stehen-

den Molekülen mit einem Abstand von 10,13 Å. Die Molekülebene besitzt dabei einen 45° Winkel zur (100) Richtung, wobei jeder Molekülstapel eine antiparallele Anordnung bezüglich seines Nachbarstapels besitzt (siehe Abbildung 13 rechts) [74].

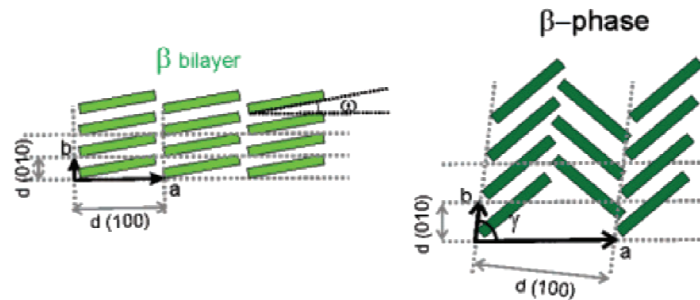


Abbildung 13: Schematische Draufsicht der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur für die ersten zwei  $F_{16}PcCu$ -Lagen auf Siliziumdioxid (links) und der darauf wachsenden  $\beta$ -Struktur (rechts) (aus [74]).

Diese strukturellen Unterschiede in der Halbleiterschicht führen zu einer starken Beeinflussung in der Überlappung der oben beschriebenen  $\pi$ -Orbitale und haben aus diesem Grund große Auswirkungen auf den Ladungsträgertransport, der wiederum eine entscheidende Rolle beim Einsatz dieser Schichten in organischen Feldeffekttransistoren spielt. Eine Untersuchung des filmdickenabhängigen Ladungstransportes und der Ladungsträgerbeweglichkeit ist ein Hauptbestandteil dieser Arbeit und Untersuchungen dazu werden in Kapitel 4 beschrieben.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit von  $F_{16}PcCu$  Dünnschichten ist für die Abscheidung auf Substraten bei Raumtemperatur zu  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bestimmt worden [37][38][75]. Die Substrattemperatur beeinflusst aber das Wachstum der Moleküle und dadurch die Ladungsträgerbeweglichkeit. Abscheidungen bei einer Substrattemperatur von 125° C führen zu einer Ladungsträgerbeweglichkeit von  $0,03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [37]. Im Allgemeinen ist in der Literatur die Ladungsträgerbeweglichkeit von unfluoriertem Phthalocyanin je nach Präparationsparametern zwischen 0,0001 und  $0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen worden [54][76].

## 2.2. Der Feldeffekttransistor

Das Prinzip und die Funktionsweise des Feldeffekttransistors gehen zurück auf die Arbeiten von Julius Lilienfeld im Jahre 1925. Doch erst die Herstellung von reinem Silizium und die entsprechenden Verarbeitungstechnologien ermöglichten eine massenhafte Fertigung von Transistoren in den 1950ern Jahren.

Der Feldeffekttransistor ist ein drei-Elektroden Bauteil, in welchem der Stromfluss zwischen der Source- und Drain-Elektrode durch die Gate-Elektrode geregelt werden kann. In der klassischen Chip-Industrie werden für Bauteile auf Siliziumbasis hauptsächlich Transistoren auf Basis der MOSFET Technologie eingesetzt. In Abbildung 14 ist ein MOSFET mit p-leitendem Silizium als Substrat dargestellt.

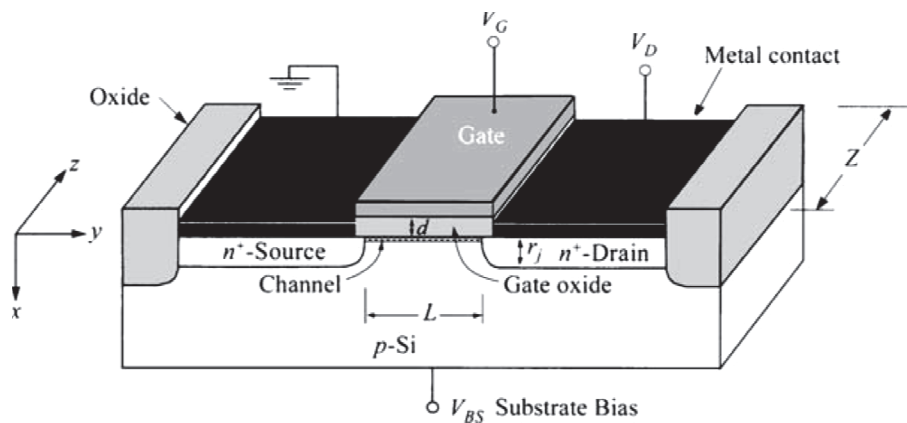


Abbildung 14: Schematische Darstellung eines p-Kanal MOSFET auf Siliziumbasis.  $L$  beschreibt hier die Kanallänge,  $Z$  die Kanalweite und  $d$  die Dicke des Gate-Isolators (aus [1]).

In modernen Mikroprozessoren beträgt die Dicke  $d$  des Gate-Oxids nur noch etwa 2 nm und die Kanallängen  $L$  noch 28 nm. Dieses ermöglicht eine Dichte von Transistoren von über einer Million Transistoren auf einem Quadratmillimeter [2]. Die tatsächliche Geometrie weicht aber in den modernen Transistoren etwas von der in der hier gezeigten Abbildung ab. Da bei diesen kleinen Strukturen Kurzkanaleffekte auftreten, wird die Geometrie der Gate-Elektrode modifiziert, um die elektrische Feldstärke zu erhöhen. Sie werden daher als Multigate-Feldeffekttransistoren bezeichnet [2].

Für die Herstellung eines klassischen MOSFETs (wie in Abbildung 14 gezeigt) werden zum Beispiel in ein schwach p-dotiertes Siliziumsubstrat (meist bordotiert) Fremdatome durch Ionenimplantation (mittels Phosphorionen) eingebracht. Hierdurch werden im p-Halbleiter stark n-dotierte Bereiche erzeugt, welche Source und Drain darstellen. Dieser npn-Übergang ist selbst-sperrend. Beim Anlegen einer Spannung über Source und Drain fließt daher kein Strom.

Mittels Fotolithographie und Ätzprozessen werden weiterhin eine dünne Gate-Isolationsschicht sowie die Metallkontaktierung der Elektroden hergestellt und strukturiert. Durch Anlegen eines positiven elektrischen Feldes an der Gate-Elektrode werden nun negative Ladungsträger an der Isolator-Halbleiter Grenzfläche angereichert. Hierdurch entsteht ein dünner leitfähiger Kanal zwischen Source und Drain. Dieser Zustand wird starke Inversion genannt, da es im eigentlichen p-leitenden Halbleiter zur Anreicherung von Minoritätsladungsträgern und somit zur Verdrängung der Majoritätsladungsträger kommt. Man spricht bei diesem Transistor auch von einem Anreicherungstyp, welcher im ausgeschalteten Zustand (kein elektrisches Feld an Gate) sperrt. Dagegen ist der Verarmungstyp selbstleitend im ausgeschalteten Zustand. Dieses wird durch eine schwache n-Dotierung unterhalb des Gate-Isolators zwischen Source und Drain erreicht. Es wird eine negative Spannung an der Gate-Elektrode benötigt, um die Ladungsträger aus der Grenzfläche zu verdrängen.

Der Dünnschichttransistor (Thin Film Transistor, TFT) ist eine weitere Variante des Feldeffekttransistors. Hierbei wird die aktive Halbleiterschicht nachträglich aufgebracht und dient nicht als Substrat wie im Falle des MOSFET. Daher wird für die Herstellung des Dünnschichttransistors weniger Halbleitermaterial benötigt. Des Weiteren können unterschiedliche Substrate zum Einsatz kommen, da das Substrat keine aktive Funktionalität im Transistor besitzt. Dies ist wichtig zum Beispiel für die Displaytechnologie, wo transparente Substrate notwendig sind. Aber auch weitere Alternativen wie flexible Substrate werden so möglich. Innerhalb des Dünnschichttransistors liegt oft eine großflächige Gate-Elektrode über den Source- und Drain-Elektroden. Durch die Stapelung der Anschlüsse existieren mehrere Bauarten des Dünnschichttransistors, welche im folgenden Kapitel näher beschrieben werden sollen.

Organische Dünnschichttransistoren haben anstelle eines anorganischen Halbleiters wie Silizium ein organisches Halbleitermaterial. Bei voll-organischen Transistoren werden weitergehend auch die Elektroden durch leitfähige Polymere ersetzt.

Dünnschichttransistoren auf anorganischer Basis besitzen für das Halbleitermaterial aus amorphem Silizium (a-Si) typischerweise Ladungsträgerbeweglichkeiten von etwa  $0,5 - 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und ein On/Off-Verhältnis von  $10^6$ . Die Schwellspannung liegt bei ca.  $5 - 8 \text{ V}$ . Mit diesen Werten erfüllt der TFT aus a-Si die Anforderungen für Flüssigkristalldisplays (Liquide Crystal Displays, LCD) [4], in welchen fast ausschließlich Transistoren der Bottom-Gate Bauweise (siehe nächstes Kapitel) eingesetzt werden.

### 2.2.1. Bauarten von Dünnschichttransistoren

In Abbildung 15 sind vier unterschiedliche Bauarten für Dünnschichttransistoren abgebildet. Dabei stellt die Anordnung der Kontakte den Unterschied dar. Der Gate-Kontakt kann unten liegen oder der Aufbau kann umgedreht werden, so dass der Gate-Kontakt oben liegt. Des Weiteren können die Source- und Drain-Kontakte sich auf der Isolatorgrenzfläche befinden oder durch das Halbleitermaterial von ihr getrennt werden. Der Vorteil der beiden in Abbildung 15 gezeigten Top-Gate Bauarten liegt in der gleichzeitigen Verkapselung des Halbleitermaterials durch das Dielektrikum. Der meist empfindliche Halbleiter wird durch Gate und Isolationsschicht sowie Substrat eingeschlossen. Dieser Aufbau bedingt aber mindestens einen weiteren Prozessschritt nach der Präparation des Halbleiters, um die Funktion eines Transistors herzustellen. Weiterhin kann durch geeignete Wahl des Substrates, im Gegensatz zu den Bottom-Gate Bauarten, das Wachstum des Halbleitermaterials z.B. durch einkristalline Substrate stärker beeinflusst und so gegebenenfalls eine höhere Ordnung und Qualität des Halbleitermaterials erreicht werden.

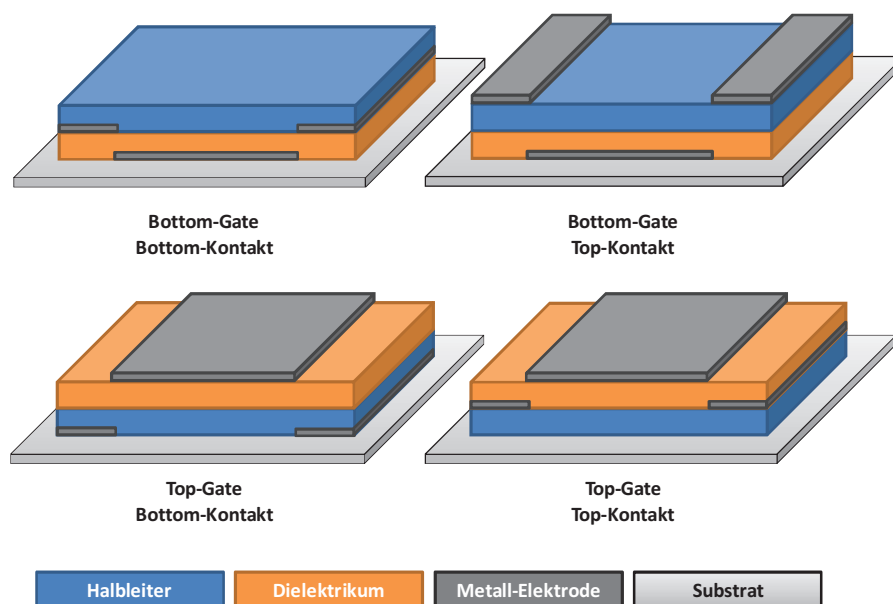


Abbildung 15: Darstellung der vier Bauarten des Dünnschichttransistors. Man unterscheidet zwischen oben oder unten liegendem Gate-Kontakt und oberhalb oder unterhalb des Halbleiters liegenden Source-Drain-Kontakten.

Die Wahl zwischen Bottom-Kontakt oder Top-Kontakt spielt eine wichtige Rolle für das Kontaktverhalten zwischen den Elektroden und dem Halbleitermaterial. Besonders bei organischen Halbleitern ist die Frage der Benetzung der Kontakte und somit die Qualität der Ladungsträgerinjektion von den Kontakten in den Halbleiter nicht ganz zu vernachlässigen. Durch das Aufbringen einer metallischen Elektrode auf einen organischen Halbleiter diffundieren meist Me-

tallcluster in den organischen Halbleiterfilm und agieren dort als Störstellen für Ladungsträger [77]. Das Kontaktverhalten von organischen Halbleitern zu Metallkontakten wird in Kapitel 4.7 ausführlicher diskutiert. Für die in dieser Arbeit durchgeführten in-situ Studien fiel die Wahl der Dünnschichttransistorbauart auf den Bottom-Gate, Bottom-Kontakt Transistor. Diese Bauart ermöglicht die vollständige Herstellung der Kontaktstrukturen vor der Abscheidung des organischen Halbleitermaterials als letzten Prozessschritt. Nur hierdurch wird eine kontinuierliche Vermessung des Transistors während des Aufwachsens des Halbleitermaterials ermöglicht.

### 2.2.2. Funktionsweise des Dünnschichttransistors

Durch das Anlegen einer Gate-Spannung  $V_G$  an den Gate-Kontakt, kommt es zu einer Anreicherung von Ladungsträgern direkt an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche. Diese Ladungen mit entgegengesetzter Polarität kompensieren die an der gegenüberliegenden Gate-Elektrode vorhandenen Ladungen, welches einer Art Plattenkondensator über das Gate-Dielektrikum entspricht. Durch eine Veränderung der Gate-Spannung kann somit die Ladungsträgerdichte innerhalb des Halbleiters an der Grenzfläche zum Dielektrikum variiert werden. Dies führt dazu, dass sich ein leitfähiger Kanal mit einer veränderbaren elektrischen Leitfähigkeit innerhalb des Halbleiters an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche ausbildet (siehe Abbildung 16). Die Beschaffenheit der Grenzfläche spielt hierbei eine wichtige Rolle für die Qualität und die Funktion des Transistors. Insbesondere Fallenzustände für Ladungsträger können die Charakteristik und die Funktion des Transistors stark beeinflussen. Die Spannung, die benötigt wird, um ausreichend Ladungsträger an der Grenzfläche anzureichern und dadurch einen leitfähigen Kanal auszubilden wird Schwellspannung (Threshold Voltage) genannt. Ab dieser Spannung spricht man vom eingeschalteten Zustand des Transistors.

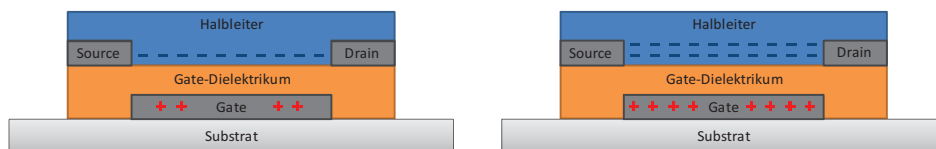


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Anreicherung von Ladungsträgern. Durch ein positives Potential am Gate-Kontakt werden negative Ladungsträger innerhalb des Halbleiters an der Grenzfläche zum Gate Dielektrika angereichert.

Legt man zudem eine kleine Spannung an den Drain-Kontakt  $V_D$  an, fließt ein Strom  $I_D$  vom Source- zum Drain-Kontakt durch den Leitungs kanal. Der Kanal wirkt dabei wie ein ohmscher

Widerstand, wodurch der Strom  $I_D$  proportional zu  $V_D$  ist. Dieses wird als linearer Bereich des Transistors bezeichnet (vergleiche Abbildung 17 und Abbildung 18).

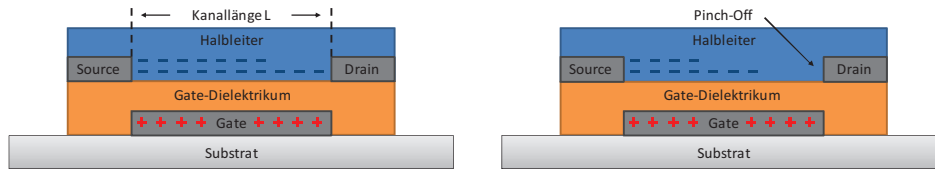


Abbildung 17: Durch eine weitere Erhöhung des Gate Potentials kommt es zur Abschnürung des Leitungskanals. Dies markiert den Übergang vom linearen in den Sättigungsbereich.

Durch stetige Erhöhung der Drain-Spannung kommt es irgendwann zu dem Punkt, an dem die Leitungskanalbreite, aufgrund der hohen elektrischen Felder an Source und Gate, am Drain-Kontakt auf Null zurückgeht. Dies wird als Abschnürpunkt (Pinch-Off) bezeichnet. Ab diesem Punkt bleibt bei weiterer Erhöhung der Drain-Spannung  $V_D$  der Strom  $I_D$  nahezu gleich. Dies bezeichnet man als Sättigungsbereich in der Ausgangskennlinie des Transistors (siehe Abbildung 18).

Der Abstand zwischen Source- und Drain-Elektrode bestimmt die Kanallänge  $L$ . Die Breite des Bereiches, in dem das Gebiet zwischen Source und Drain von der Gate-Elektrode überdeckt wird, ist die Kanalbreite  $Z$ , gegeben durch die Länge der Source- und Drain-Elektrode (siehe Abbildung 14). Der Kanalstrom nimmt dabei mit sinkender Kanallänge  $L$  bzw. steigender Kanalbreite  $Z$  zu, da der Halbleiter im linearen Bereich des Transistors als ohmscher Widerstand betrachtet werden kann. Zwei weitere wichtige geometrische Größen sind die Dicke  $D$  des Halbleiters, welche die Eigenleitfähigkeit, den "Off"-Strom des Transistors, beeinflusst. Mit steigender Dicke des Halbleiters nimmt der intrinsische Stromfluss im ausgeschalteten Zustand des Transistors über Source-Drain zu. Das On/Off-Verhältnis berechnet sich dabei aus dem Off-Strom und dem On-Strom im eingeschalteten Zustand. Die zweite Größe ist die Dicke  $d$  des Gate-Isolators. Hierdurch wird die Kapazität  $C_i$  des aus Gate-Elektrode, Dielektrikum und des Halbleiters zwischen Source- und Drain-Kontakt gebildeten Kondensators, und damit die Größe der Gate-spannungsabhängigen Ladungsträgerdichte im Kanal, bestimmt.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  definiert die Geschwindigkeit der Ladungsträger innerhalb des Leitungskanals. Aus dem zurückgelegten Weg, der Kanallänge  $L$ , lässt sich die Schaltgeschwindigkeit des Transistors bestimmen. Dies ist eine wichtige Größe für digitale Anwendungen und gibt die maximal mögliche Schaltfrequenz des Transistors an.  $\mu$  gilt daher als wichtiges Optimierungskriterium für Halbleiterschichten im Kontakt mit dem Dielektrikum.

Der Drain-Strom  $I_D$  innerhalb des Transistors kann nach der Theorie für MOSFETs wie folgt beschrieben werden [1]:

$$I_D = \frac{Z}{L} \mu C_i \left\{ \left( V_G - 2\Psi_B - \frac{V_D}{2} \right) V_D - \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2 \varepsilon_s q N_A}}{C_i} \left( (V_D + 2\Psi_B)^{3/2} - (2\Psi_B)^{3/2} \right) \right\} \quad (3)$$

Für das Herleiten des Stromverlaufes wurden dabei folgende Annahmen gemacht:

- a. Idealisierte Gate-Struktur: Kontaktwiderstände, Fallenzustände, Energieniveauunterschiede werden vernachlässigt.
- b. Es wird nur der Driftstrom betrachtet.
- c. Die Ladungsträgerbeweglichkeit wird als konstant angesehen.
- d. Die Dotierung im Leitungskanal ist gleichmäßig.
- e. Der entgegengesetzte Leckstrom ist vernachlässigbar klein.
- f. Das vom Gate-Kontakt etablierte elektrische Feld ist wesentlich größer, als das vom Drain-Kontakt.

Zur Berechnung der einzelnen Transistorkenngrößen kann die Gleichung wie im nächsten Kapitel vereinfacht oder umgestellt werden.



### 2.2.3. Transistorkennlinien und Berechnung der Kenngrößen

In Abbildung 18 ist das Ausgangskennlinienfeld und die Transferkennlinie eines oben vorgestellten Transistors abgebildet. Für kleine Spannungen ( $V_D < (V_G - V_{Th})$ ) erhält man einen linearen Bereich der Ausgangskennlinie, der Strom steigt linear mit der Spannung an, und für größere Spannungen ( $V_D > (V_G - V_{Th})$ ) den Sättigungsbereich, der Strom verläuft konstant. Für die Berechnung der Transistorkenngrößen kann man Gleichung (3) im linearen und im Sättigungsbereiche folgendermaßen vereinfachen (nach [1]):

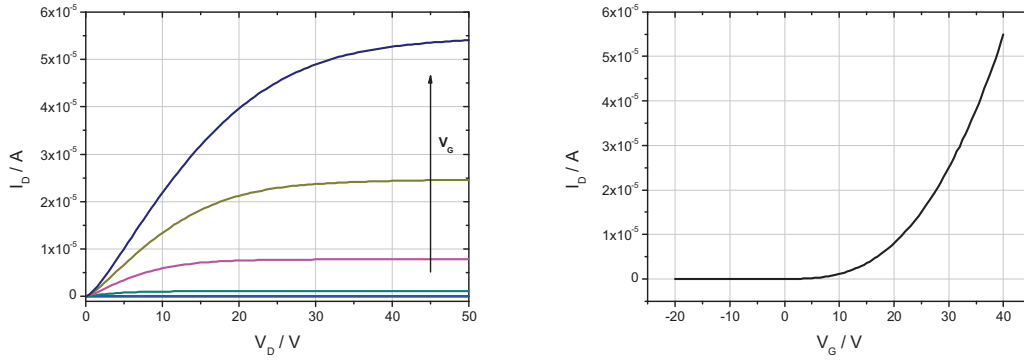


Abbildung 18: Ausgangskennlinienfeld mit ansteigender Gate-Spannung (links) und Transferkennlinie (rechts) eines Dünnschichttransistors.

#### Ladungsträgerbeweglichkeit im linearen Bereich

Für kleine Source-Drain Spannungen lässt sich im linearen Bereich Gleichung (3) wie folgt vereinfachen:

$$I_D = \left(\frac{Z}{L}\right) \mu C_i (V_G - V_{Th}) V_D \quad (4)$$

$$\text{für } V_D < (V_G - V_{Th}) \quad \text{mit} \quad V_T = 2\psi_B + \frac{\sqrt{2 \epsilon_s q N_A (2\psi_B)}}{C_i} \quad (5)$$

Hieraus lassen sich die „Channel Conductance“  $g_D$  und die „Transconductance“  $g_m$  berechnen:

$$g_D \equiv \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_D} \right|_{V_G = \text{const}} = \frac{Z}{L} \mu C_i (V_G - V_{Th}) \quad (6)$$

$$g_m \equiv \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right|_{V_D = \text{const}} = \frac{Z}{L} \mu C_i V_D \quad (7)$$

Durch die Bestimmung der Steigung  $g_m \equiv \partial I_D / \partial V_G$  aus der Transferkennlinie für eine Drain-Spannung  $V_D$  im linearen Bereich der Ausgangskennlinie lässt sich aus Gleichung (7) die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_{FET}$  wie folgt berechnen:

$$\mu_{FET} = \frac{g_m L}{Z C_i V_D} \quad \left[ \frac{cm^2}{Vs} \right] \quad (8)$$

### ***Ladungsträgerbeweglichkeit im Sättigungsbereich***

Im Sättigungsbereich lässt sich des Weiteren folgende Annahme machen:

$$I_{Dsat} = \left( \frac{Z}{2L} \right) \mu C_i (V_G - V_{Th})^2 \quad (9)$$

$$g_m \equiv \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right|_{V_D=const} = \frac{Z}{L} \mu C_i (V_G - V_{Th}) \quad (10)$$

Um die Ladungsträgerbeweglichkeit daraus zu bestimmen, muss zuerst die Schwellspannung  $V_{Th}$  bestimmt werden. Mit Hilfe dieser kann aus Gleichung (10) die Ladungsträgerbeweglichkeit folgendermaßen abgeleitet werden:

$$\mu_{FET} = \frac{g_m L}{Z C_i (V_G - V_{Th})} \quad \left[ \frac{cm^2}{Vs} \right] \quad (11)$$

### ***Schwellspannung***

Die Threshold Voltage (deutsch: Schwellspannung) bezeichnet die Gate-Spannung  $V_G$ , bei der sich ein Leitungskanal zwischen Source- und Drain-Elektrode innerhalb des halbleitenden Kanals des Transistors an der Grenzfläche zwischen Gate-Isolationsschicht und Halbleiterkanal bildet. Man spricht dabei auch von einer Schwellspannung, die benötigt wird, um ein ausreichend großes elektrisches Feld zu etablieren, welches durch die anliegende Gate-Spannung bedingt wird, aufgrund dessen genügend Ladungsträger für einen Leitungskanal an der Grenzfläche akkumuliert werden. Wenn die Gate-Spannung kleiner als die Schwellspannung ist, sperrt der Transistor. Idealerweise fließt hierbei kein Strom zwischen Source- und Drain-Elektrode. Für den Fall, dass die Gate-Spannung größer als die Schwellspannung ist, spricht man vom eingeschalteten Zustand des Transistors.

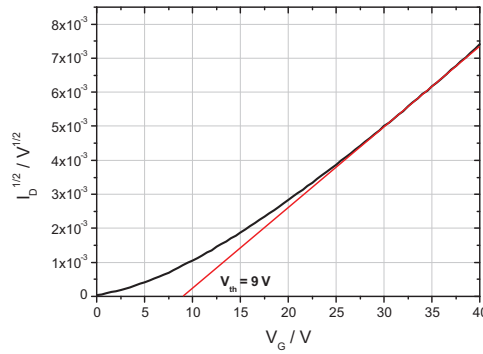


Abbildung 19: Lineare Anpassung der Transferkennlinie zur Bestimmung der Schwellspannung.

Bestimmt werden kann die Threshold Voltage durch einen linearen FIT der Transferkennlinie im linearen Bereich des Transistors oder durch Auftragung der Wurzel des Drain-Stromes gegenüber der Gate-Spannung (siehe Abbildung 19). Jeweils gibt hier der x-Achsenabschnitt des linearen FITs die Schwellspannung für den angegebenen Bereich an.

### On/Off-Verhältnis

Das On/Off-Verhältnis ist neben der Feldeffektbeweglichkeit die zweite wichtige Kenngröße eines Feldeffekttransistors. Es definiert das Verhältnis der Drain-Ströme im eingeschalteten und im ausgeschalteten Zustand. On/Off-Verhältnisse in typischen MOSFETs liegen in der Größenordnung von  $10^9$ . Die aus amorphem Silizium gefertigten TFTs liegen hingegen nur bei  $10^6$ , OFETs oft darunter. Dabei spielt die Größe der Leitfähigkeit eine Rolle. Eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit ermöglicht einen hohen On-Strom und hat dadurch ein großes On/Off-Verhältnis zur Folge. Eine hohe Eigenleitung des Halbleitermaterials hingegen bedingt einen hohen Off-Strom, welches das Verhältnis wieder verkleinert. Das On/Off-Verhältnis lässt sich wie folgt berechnen:

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = \frac{\mu}{\sigma} \frac{C_i^2 V_d^2}{q N_a d^2} \quad (12)$$

$$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = 1 + \frac{\mu}{\sigma} \frac{C_i V_d}{2 d} \quad (13)$$

Für den Fall von hoher Dotierung des Halbleiters geht Gleichung (12) in Gleichung (13) über. Das On/Off-Verhältnis sollte für Anwendungen im MHz Bereich größer als  $10^6$  sein.

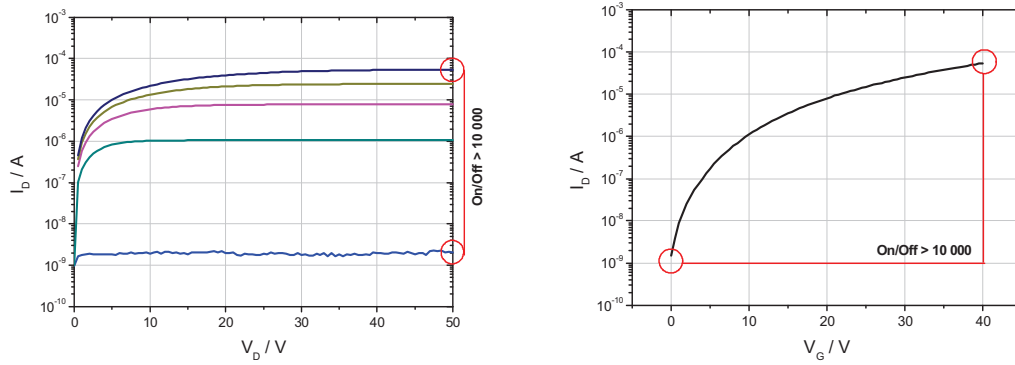


Abbildung 20: Bestimmung des On/Off-Verhältnisses aus Transistorkennlinien, links Ausgangskennlinienfeld, rechts Transferkennlinie.

Für gemessene Transistorkennlinien kann man das On/Off-Verhältnis im Ausgangskennlinienfeld oder in der Transferkennlinie wie folgt ablesen (siehe Abbildung 20): Der Off-Strom ist der Strom, der im ausgeschalteten Zustand des Transistors fließt. Er ist abhängig von der Leitfähigkeit und hängt von der Filmdicke des organischen Halbleiters ab. Der On-Strom ist der maximale Strom, welcher im eingeschalteten Zustand des Transistors zwischen Source und Drain fließt und wird maßgeblich durch die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Gate-Spannung definiert.

### Schaltgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit, mit welcher ein Feldeffekttransistor geschaltet werden kann, wird begrenzt durch die interne Kapazität  $C_{in} = Z L C_i$  des Transistors. Sie ist aber auch abhängig von der angelegten Spannung  $V_D$  und der Beweglichkeit der Ladungsträger  $\mu$ , welche die Geschwindigkeit der Ladungsträger bestimmt. Außerdem ist die Schaltgeschwindigkeit abhängig von der Distanz, die die Ladungsträger zurücklegen müssen, also der Kanallänge  $L$ .

Die maximale Schaltfrequenz ist gegeben durch:

$$f_m = \frac{\omega_m}{2\pi} = \frac{g_m}{2\pi C_{in}} = \frac{\mu V_D}{2\pi L^2} \quad (14)$$

Dabei ist die Kanallänge  $L$  durch die Prozesstechnik begrenzt, mit der man Elektroden in definiertem kleinen Abstand aufbringen kann. Die Ladungsträgerbeweglichkeit wird hingegen unter anderem durch die Präparationstechnik des organischen Halbleiters und dessen Reinheit bedingt. Sie ist dabei für einkristalline Materialien am Höchsten.

Für die Realisierung von integrierten und logischen Schaltungen spielt die Geschwindigkeit eine wesentliche Rolle. Zum Beispiel arbeiten RFID Tags je nach Spezifikation auf den jeweiligen Trägerfrequenzen mit Schaltgeschwindigkeiten von 125 kHz, 13,56 MHz oder 900 MHz. Für organische Feldeffekttransistoren sind schon Schaltfrequenzen von 2 MHz mit Transistoren aus P3HT (poly(3-hexylthiophen) bei 10 V Betriebsspannung [78] und aus pBTTT poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophen auf Polymersubstraten realisiert worden [79]. Dies ermöglicht die Herstellung von 125 kHz Schaltkreisen. Mit Hilfe von Pentacen-Dioden wurden schon Schaltfrequenzen von 50 MHz erreicht, welche auch Anwendungen im Bereich der Trägerfrequenz von 13,56 MHz zulassen [80].

### 2.3. Kontaktverhalten zwischen Metallen und Halbleitern

Der Metall-Halbleiterkontakt ist ein wichtiger Bestandteil vieler Halbleiterbauelemente. Dabei kann dieser Kontakt idealerweise niederohmig wie der Kontakt zwischen zwei Metallen, oder aufgrund der unterschiedlichen Fermienergien von Metall und Halbleiter ein sehr hochohmiger gleichrichtender Kontakt sein. Bei der richtigen Wahl beider Materialien kann es zur Bildung eines ohmschen Kontaktes mit kleinem Widerstand kommen. Für viele Halbleiter können jedoch keine passenden Kontaktmetalle gefunden werden. Abhilfe schaffen dünne Grenzschichten, welche ebenfalls die Kontaktausbildung beeinflussen. Dabei wird oft eine spezielle Dotierung des Halbleiters an der Grenzfläche vorgenommen, um zum Beispiel einen Tunnelkontakt herzustellen und somit die Ladungsträgerinjektion zu verbessern. Im Folgenden sollen nun die Kontaktphänomene zwischen Metallen und Halbleitern, im Speziellen zwischen Metallen und organischen Halbleitern, beschrieben werden.

#### *Ohmscher Kontakt*

Ein Metall-Halbleiter Kontakt besitzt ein ohmsches Verhalten (einen spannungsunabhängigen Widerstand), wenn die Schottky-Barrierenhöhe null oder negativ ist. Die elektrischen Ladungsträger können im Falle eines ohmschen Kontaktes vom Metall in den Halbleiter injiziert und extrahiert werden und müssen dabei nur einen kleinen linearen ohmschen Widerstand überwinden. Für einen n-Halbleiter bedeutet das, dass die Austrittsarbeit des Metalls nahe an der Elektronenaffinität des Halbleiters liegen oder kleiner sein muss. Für einen p-Halbleiter muss die Austrittsarbeit entsprechend gleich der Ionisationsenergie des Halbleiters sein oder darüber liegen.

#### *Tunnelkontakt*

Der meist verwendete Kontakt ist der Tunnelkontakt. Hierbei wird an der Metall-Halbleiter Grenzfläche ein hoch dotierter Bereich eingefügt. Die hierdurch gewonnenen freien Ladungsträger führen zu einer stärkeren Bandverbiegung und verringern dadurch die Ausdehnung der Verarmungszone und erniedrigen dadurch die Ladungsträger Injektionsbarriere oder lassen sie gar vollständig verschwinden. Wird die Verarmungszone an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche dünner als 3 nm können die Ladungsträger die Barriere durchtunneln. Man spricht in diesem Falle dann von einem Tunnelkontakt.

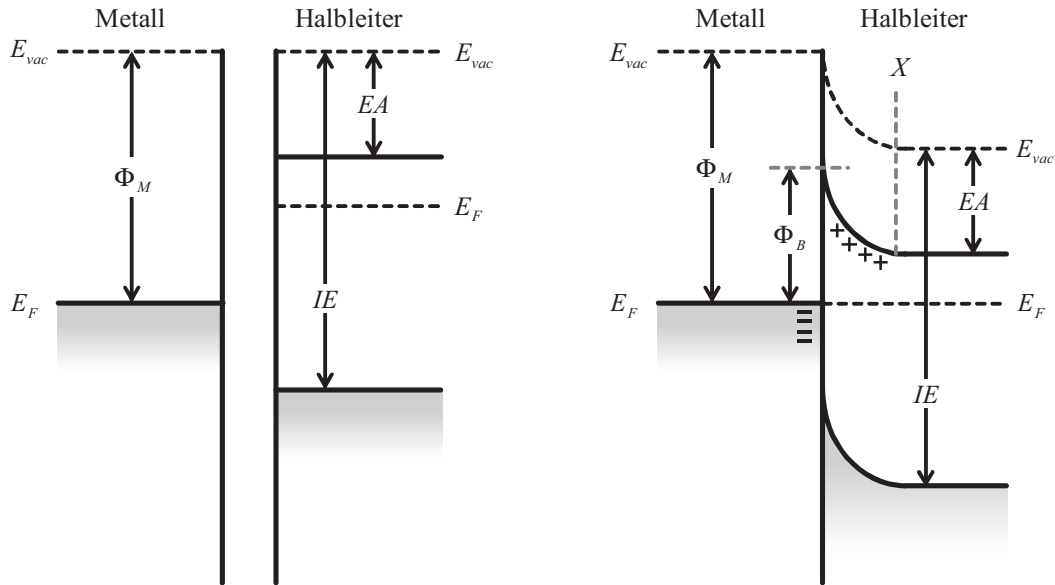


Abbildung 21: Energieniveauschema eines Metall-Halbleiter-Kontaktes im Falle von n-Halbleitern. (links) Metall und Halbleiter sind nicht im Kontakt, (rechts) Kontakt von Metall und Halbleiter. Es findet eine Angleichung der Fermienergien  $E_F$  statt. Hierdurch kommt es zu einem Fluss von Ladungsträgern aus dem Halbleiter in das Metall, aufgrund dessen sich eine Verarmungszone ausbildet und eine Bandverbiegung stattfindet. Ladungsträger müssen beim Übergang von Metall in den Halbleiter eine Barriere  $\phi_B$  überwinden, die Schottky-Barriere.

### Schottky-Kontakt

Beim Kontakt von Metall und Halbleiter findet eine Angleichung der Fermienergien  $E_F$  statt und es kommt im Allgemeinen zum Austausch von Ladungsträgern zwischen Metall und Halbleiter. Hierdurch wird eine Bandverbiegung der Halbleiterniveaus hervorgerufen (siehe Abbildung 21). Es bildet sich im Halbleiter eine Grenzschicht aus, welche an Ladungsträgern verarmt ist. Die Majoritätsladungsträger diffundieren in das Metall und hinterlassen eine von Ladungsträgern verarmte Zone mit der Ausdehnung  $X$  an der Grenzfläche innerhalb des Halbleiters zurück. Der Schottky-Kontakt erzeugt eine für Ladungsträger zu überwindende Barriere in der Höhe von  $\phi_B$ . Im Falle von n-Halbleitern ergibt sich die Barriere aus der Differenz der Austrittsarbeit des Metalls  $\phi_M$  und der Elektronenaffinität  $EA$  des Halbleiters:

$$\phi_B = \phi_M - EA \quad (15)$$

Der Stromfluss über einen Metall-Halbleiterkontakt wird durch die Majoritätsladungsträger dominiert. Dabei existieren drei unterschiedliche Mechanismen: Diffusion von Ladungsträgern vom Halbleiter in das Metall, thermionische Emission von Ladungsträgern über die Schottky-Barriere und quantenmechanisches Tunneln durch die Verarmungszone. Bei der Diffusion von Ladungsträgern geht man davon aus, dass die wirkende Kraft sich über die Länge der Verar-

mungszone erstreckt. Bei der thermionischen Emission nehmen nur Ladungsträger an der Leitung teil, die eine Energie größer oder gleich der Leitungsbandkante des Halbleiters besitzen, d.h. die durch die Aufnahme von thermischer Energie die Energiebarriere am Elektrodenkontakt überwinden. Das quantenmechanische Tunneln beruht auf der Theorie der Wellenfunktion der Teilchen, welche es ihnen erlaubt, auf kleine Distanzen durch Barrieren hindurch zu tunneln. Im Metall-Halbleiterkontakt treten alle drei Möglichkeiten auf. Man stellt aber fest, dass meistens ein Mechanismus den Ladungstransport dominiert.

Im Falle von schlecht leitfähigen Halbleitern mit geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten limitiert die thermionische Emission den Ladungstransport über die Grenzfläche. Dies findet besonders bei der Beschreibung von metallorganischen Halbleiterkontakten Anwendung [54].

Für die thermionische Emission lässt sich der Stromfluss über einen Metall-Halbleiter-Kontakt wie folgt beschreiben [1]:

$$J_{S \rightarrow M} = A^* T^2 e^{-\frac{q \phi_B}{k T}} e^{\frac{q U}{k T}} \quad (16)$$

$$J_{M \rightarrow S} = -A^* T^2 e^{-\frac{q \phi_B}{k T}} \quad (17)$$

$$\text{mit } A^* = \frac{4 \pi q m^* k^2}{h^3} \sim 120 \frac{A}{\text{cm}^2 \text{K}^2} \quad (18)$$

Dabei beschreibt  $J_{S \rightarrow M}$  den Stromfluss vom Halbleiter zum Metall und  $J_{M \rightarrow S}$  den Stromfluss vom Metall zum Halbleiter bei einer gegebenen Barrierenhöhe  $\phi_B$ .  $A^*$  wird dabei als effektive Richardson-Konstante bezeichnet.

### ***Schottky Barrierenerniedrigung***

Wird ein elektrisches Feld an den Metall-Halbleiter-Kontakt angelegt, so wirkt auf einen in den Halbleiter injizierten Ladungsträger eine Kraft  $F_E$ , welche ihn von der Elektrode wegbewegt.

$$F_E = -qEx \quad (19)$$

Gleichzeitig wird im Metall eine entgegengesetzte Spiegelladung (Bildladung) induziert, wodurch die injizierte Ladung eine rücktreibende Kraft  $F_{Bild}$  erfährt (siehe Abbildung 22).



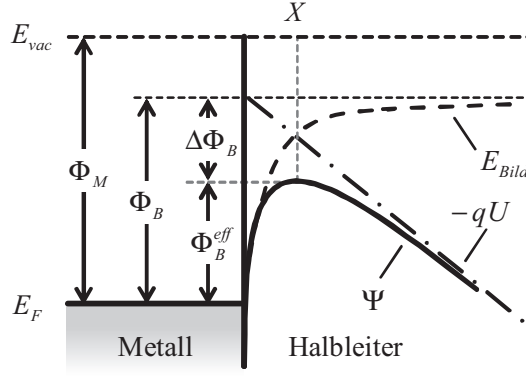


Abbildung 22: Energieniveauschema eines Halbleiter-Metall Kontaktes nach dem Schottky-Modell bei angelegter Spannung  $U$ . Bei der Injektion von Ladungsträgern kommt es aufgrund der Bildladungsenergie  $E_{Bild}$  zu einer Erniedrigung der Potentialbarriere um  $\Delta\phi_B$ .

Durch die Überlagerung des Potentialverlaufes von der Wechselwirkung mit der Bildladung und dem linearen Potentialverlauf durch das elektrische Feld, ergibt sich für die potentielle Energie des Ladungsträgers:

$$\psi = \phi_B - qEx - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x} \quad (20)$$

Hierdurch kommt es zu einer Erniedrigung der Potentialbarriere am Metall-Halbleiter-Übergang, welches zu der effektiven Barrierenhöhe

$$\Phi_B^{eff} = \phi_B - \Delta\phi_B = \phi_M - EA - \Delta\phi_B \quad (21)$$

führt. Durch das Berechnen des Maximums des Potentialverlaufes ergibt sich die effektive Barrierenhöhe zu

$$\Phi_B^{eff} = \psi(X) = \phi_B - \beta E^{1/2} \quad (22)$$

$$\text{mit } \beta = \left( \frac{q^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (23)$$

Die Barriererniedrigung ist im Vergleich zur eigentlichen Barrierenhöhe relativ klein. Aber sie ist abhängig von der angelegten Spannung und nimmt dadurch Einfluss auf den fließenden Strom über die Barriere. Dieser Einfluss wirkt sich jedoch nur auf Ladungsträger an der Metall-Halbleitergrenzfläche aus und spielt daher bei kontaktbegrenzten Strömen (Injection Limited Current) eine wichtige Rolle. Bei raumladungsbegrenzten Strömen (Space Charge Limited

Currents, SCLC) hingegen ist der Einfluss vernachlässigbar und ist zum Beispiel in Kapazitätsmessungen nicht sichtbar.

### 2.3.1. Besonderheiten an Grenzflächen zwischen org. Halbleitern und Metallen

Die Schwierigkeit bei der Beschreibung von Grenzflächen zwischen organischen Halbleitern und Metallen liegt in der Komplexität der Ladungsträgerinjektion und des Ladungstransportes von organischen Halbleitern. Die schwachen Van-der-Waals Bindungen und der kleine intermolekulare Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen führt zu einem Ladungstransport durch thermisch aktiviertes intermolekulares Hüpfen [51]. Die Bildung von Grenzflächendipolen sowie auch die morphologische Beschaffenheit der Oberfläche nehmen Einfluss auf die Ladungsträgerinjektion von Metallen in organische Halbleiter.

#### *Dipolbildung und Vakuumenergieverschiebung*

Man geht davon aus, dass die elektronische Struktur von Übergängen zwischen Halbleiter und Metall im Falle der organischen Halbleiter derselben Regel der Angleichung der Vakuumlevel (vacuum level alignment) nach dem Schottky-Mott Modell, wie bei Grenzflächen zwischen Metall und anorganischem Halbleitern folgt. Danach ist die Vorhersage für Elektronen- oder Löcher-Injektionsbarrieren an einem Metall-Halbleiter-Übergang definiert durch (siehe Abbildung 23 (a)): Die Injektionsbarriere für positive Ladungsträger  $\Phi_B^p$  ist die Differenz zwischen dem Ionisationspotential des organischen Halbleiters  $IE$  und der Austrittsarbeit des Metalls  $\phi_M$ . Die Elektronen-Injektionsbarriere  $\Phi_B^n$  ergibt sich demnach aus der Differenz zwischen der Elektronenaffinität des organischen Halbleiters  $EA$  und  $\phi_M$  (siehe zum Vergleich Abbildung 21).

Durch das Auftreten von Grenzflächendipolen findet jedoch keine Angleichung der Vakuumlevel an Grenzflächen von Metall und organischem Halbleiter statt, sondern es kommt zu einer Verschiebung der Vakuumenergie [51][81][82][83], welches auf Bardeen in [84] zurückgeht. Dabei spricht man vom Vakuumlevelpotential direkt nach dem Austreten aus dem Material und nicht vom Vakuumlevel mit unendlichem Abstand. Der Unterschied zwischen den beiden Potentialen hat meistens die Ausbildung von Oberflächendipolen durch das Herausragen der Wellenfunktionen aus der Oberfläche zur Ursache [82].

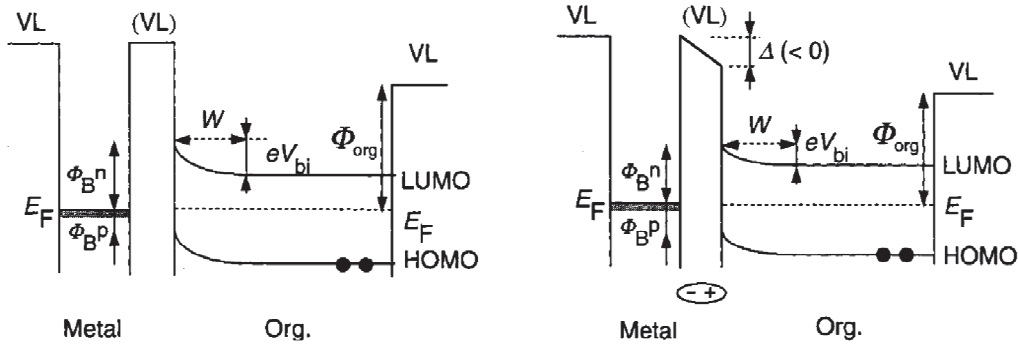


Abbildung 23: Energieschema einer Metall-Organik Grenzfläche (links) ohne und (rechts) mit Dipolbarriere. Dabei ist  $\phi_B^n$  die Injektionsbarriere für Elektronen und  $\phi_B^p$  die Barriere für Löcher sowie  $W$  die Weite der Diffusionsschicht, welche zu einem inneren Potential  $V_{bi}$  führt (aus [82]).

Die Ausbildung von Grenzflächendipolen beim Kontakt zwischen Metall und organischem Halbleiter besitzen jedoch unterschiedliche Ursachen (siehe Abbildung 24). Durch die Bildung von solchen Grenzflächendipolen kommt es zu einem abrupten Sprung des Potentials an der Grenzfläche [81][83]. Dabei ist die Größe des Potentialsprungs  $\Delta$  abhängig von der Größenordnung des Dipols (siehe Abbildung 23). Weiterhin kommt es durch die Angleichung der molekularen Energieniveaus mit dem Fermi-niveau des Metalls zu einer Bandverbiegung innerhalb des organischen Filmes (wie im Kapitel zuvor beschrieben), unter der Annahme, dass es sich dabei um dickere organische Filme und nicht nur einige Monolagen handelt und ausreichend freie Ladungsträger vorhanden sind. An der Grenzfläche kommt es zu einem Ladungsträgeraustausch, indem Ladungsträger vom organischen Halbleiter in das Metall diffundieren. Dieses verursacht dann die Bandverbiegung und ein inneres Potential  $V_{bi}$  (siehe Abbildung 23). Die dadurch entstandene von Ladungsträgern verarmte Zone reicht bis zu einer Weite  $W$  in den Halbleiter hinein. Für Silizium kann diese bis zu  $10\ \mu\text{m}$  betragen [1], innerhalb organischer Halbleiter bewegt sie sich im Bereich von  $100\ \text{nm}$  [82][85].

Nach H. Ishii et al. kann die Bildung von Grenzflächendipolen unterschiedliche Ursachen haben [82] (siehe Abbildung 24):

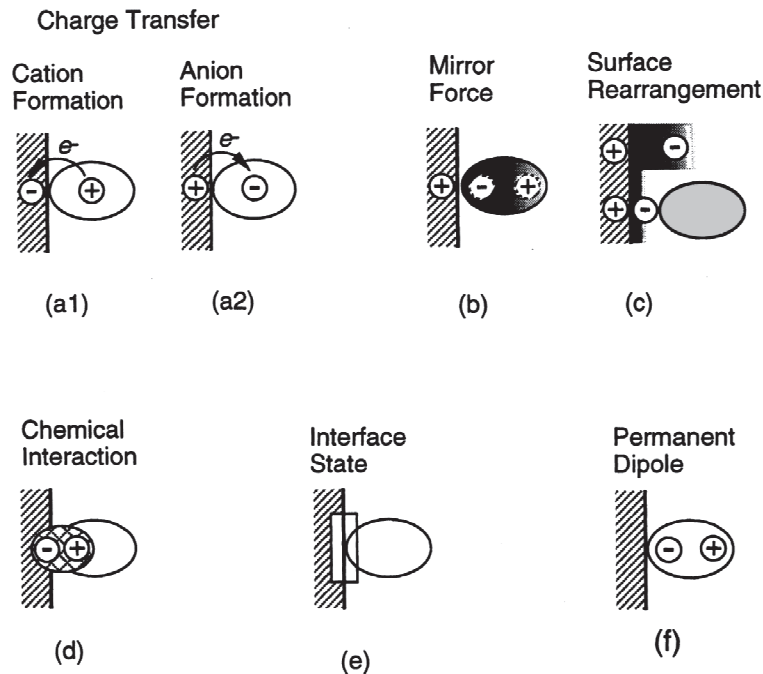


Abbildung 24: Darstellung der Möglichkeiten für das Zustandekommen von Dipolen an Grenzflächen zwischen organischen Halbleitern und Metallen (nach [82]). a) Ladungstransfer zwischen Metall und Molekül, b) Auftreten von Bildladungen, c) Umordnung der ins Vakuum reichende Elektronendichte des Metalls, d) chemische Wechselwirkung von Molekül und Metallatomen, e) elektronische Grenzflächenzustände, f) Ausrichtung von permanenten Dipolen bei polaren Molekülen (aus [82]).

a) Es kann ein Ladungstransfer zwischen Metall und Molekül bzw. organischem Film stattfinden. Dieser wird für starke Akzeptoren und Metalle mit niedriger Austrittsarbeit sowie für starke Donatoren und Metalle mit hoher Austrittsarbeit erwartet. Auch für den Kontakt von zwei organischen Materialien, bei denen der eine einen starken Akzeptor und der andere einen starken Donator darstellt, ist ein Ladungstransfer zwischen den beiden Spezies zu erwarten.

b) Anreicherung von Elektronen im Absorbat auf der Metalloberfläche können positive Ladungen an der Metallgrenzfläche erzeugen. Man spricht auch von Bildladungen, welche durch die Wechselwirkung der Elektronendichte des Metalls mit dem  $\pi$ -Elektronensystem der Moleküle entstehen, da die Elektronendichte ebenfalls eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der Grenzfläche besitzt. Durch die Bildladung im Metall wird somit ein Dipol an der Grenzfläche hervorgerufen.

c) Eine weitere Beeinflussung durch das Absorbat ist die Umordnung der Elektronendichte an der Metallgrenzfläche und damit die Verkürzung ihrer Reichweite.

d) Eine starke chemische Wechselwirkung zwischen den organischen Molekülen und der Metalloberfläche führt zur Veränderung der Oberflächengeometrie und der Elektronendichte. Des weiteren kann es zur Umordnung von bestehenden chemischen Bindungen innerhalb des Moleküls oder zur Formierung neuer Bindungen zwischen Molekülatomen und Metallatomen kommen.

e) Grenzflächenzustände, bekannt von anorganischen Halbleitern als Metal Induced Gap States (MIGS), hervorgerufen durch das Eindringen der Metallelektren Wellenfunktion in die des Halbleiterfilms, können eine Barriere für Ladungsträger bilden.

f) Für polare Moleküle kann die Ausrichtung ihrer Dipolmomente zu einem großen Grenzflächendipol führen.

Durch die hier aufgeführten Phänomene kann das Auftreten von Grenzflächendipolen an Metall-Organik-Grenzflächen qualitativ beschrieben werden.

### ***Einfluss der Morphologie der Grenzfläche***

Nicht nur die Austrittsarbeit von Metallen, sondern auch die Morphologie und die chemischen Eigenschaften der Grenzfläche, spielen eine wichtige Rolle für die Ladungsträgerinjektion und die Bildung von Dipolen in der Grenzfläche. Die Morphologie der Grenzfläche kann aufgrund von Präparationsbedingungen stark variieren und dadurch das elektronische Verhalten stark beeinflussen. Organische Filme sind durch ihre schwachen van-der-Waals Kopplungen der Moleküle untereinander, im Vergleich zu Metallen sehr weich. Daher spielt es eine wesentliche Rolle, ob organische Filme auf Metallfilmen oder Metallfilme auf organischen Filmen präpariert werden. Die Diffusion von Metallatomen und Metallclustern in die meist lose organische Matrix, speziell in letzterem Falle, kann zu Ladungstransferreaktionen, eine Art Dotierung des organischen Halbleiters oder zur Bildung von metallorganischen Komplexen bis tief in den organischen Film hinein, führen (siehe Abbildung 25). Das Kontaktverhalten von Top- oder Bottom-Kontakt Transistoren (vergleiche Abbildung 15) kann somit völlig verschieden sein [51][86] (vergleiche Abschnitt 2.2.1).

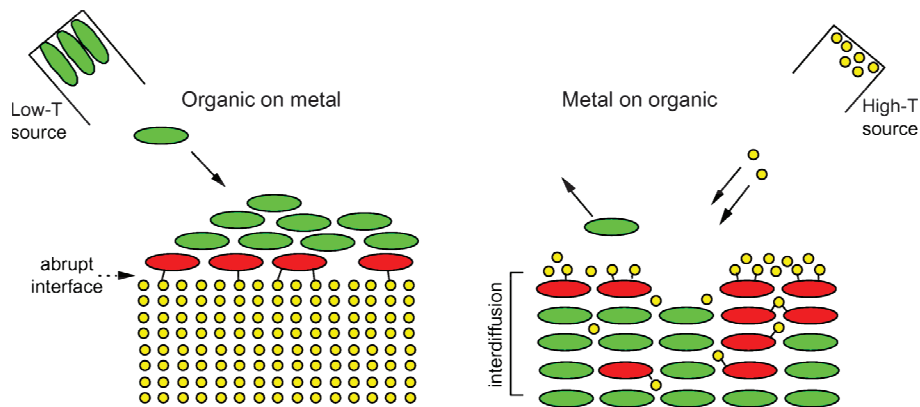


Abbildung 25: Darstellung einer organischen Molekül-Metall Grenzfläche für die Deposition von Molekülen auf einer Metalloberfläche (links) und von Metallatomen auf einem organischen Film (rechts) (aus [86]).

Die Frage nach dem morphologischen Unterschied zwischen organischen Filmen auf Metall und Metall auf organischen Filmen spiegelt sich in den elektrischen Eigenschaften wider. Strom-Spannungs-Kennlinien von Gold /  $F_{16}PcCu$  / Gold Dioden-Strukturen zeigen, dass die Injektion von der Bottom-Elektrode einen Unterschied zur Injektion von Ladungsträgern von der Top-Elektrode macht [77].

Die Abscheidung von  $F_{16}PcCu$  Molekülen auf eine Goldelektrode ist nicht reaktiv und ruft keine Fallenzustände im organischen Halbleiter hervor. Jedoch das Eindiffundieren von Metallclustern führt zu einer Art Dotierung oder einer Reaktion innerhalb des organischen Filmes. Untersuchungen von Gold /  $F_{16}PcCu$  Grenzflächen haben ein Eindiffundieren von Goldatomen in den organischen Halbleiterfilm gezeigt. Die Position der Fermilevels ist hierbei etwa 0,5 - 0,6 eV höher im Vergleich zur  $F_{16}PcCu$  / Gold Grenzfläche. Daher ist die resultierende Elektronen Injektionsbarriere für den Top-Kontakt größer als für den Bottom-Kontakt.

Bei der  $F_{16}PcCu$  / Gold Grenzfläche handelt es sich um eine nicht-reaktive Adsorption von Molekülen auf einer abgeschlossenen Metalloberfläche. Die Grenzfläche geht abrupt vom Metall zum organischen Halbleiter über. Die Angleichung der Energieniveaus hängt dadurch nur von den relativen Lagen der beiden Festkörper und der Ausbildung von Dipolen nach Abbildung 24 ab. Die Elektronenaffinität von  $F_{16}PcCu$  liegt bei 4,8 eV und die Austrittsarbeit von Gold bei etwa 5,1 eV. Dieses führt zu einer Lage des Fermi-niveaus in der Nähe des LUMO.

Im Falle eines Top-Kontaktes diffundieren Goldcluster in den organischen Film ein und führen zu einer unscharfen Grenzfläche. Die eindiffundierten Goldcluster führen dabei zu einer p-Dotierung des organischen Halbleiterfilms und ändern dadurch die Ladungsträgerkonzentration in der Grenzfläche [77]. Hierdurch kommt es zu einer abweichenden Bandanpassung im Vergleich zum Bottom-Kontakt und dadurch zu einer höheren Injektionsbarriere für Elektronen.

Durch eine gezielte Dotierung des Halbleitermaterials nahe der Grenzfläche kann das Kontaktverhalten von Metall-Halbleiter-Übergängen stark beeinflusst und somit gezielt verändert werden. In der Literatur gibt es hierzu viele Beispiele, auf die aber hier nicht weiter eingegangen werden soll [81].

Nicht nur der Unterschied zwischen Top- oder Bottom-Kontakt spielt eine wichtige Rolle für die Kontakteinstellung an der Grenzflächen zwischen Metall und organischen Halbleitern sondern auch die Oberflächenrauigkeit des Kontaktes. Weiterhin kann es auch durch eine Kontamination der Oberfläche zu Dipolbarrieren oder Tunnelkontakten für die Injektion von Ladungsträgern an der Grenzfläche kommen.

### ***Kontakteinstellungen bei Polymeren als Kontaktmaterial***

PEDOT:PSS (poly(3,4-Ethylen Dioxythiophen)/poly(Styren Sulfonat)) ist ein dotiertes leitfähiges Polymer mit einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit und einer hohen Anzahl von freien Ladungsträgern. Die Austrittsarbeit liegt, vergleichbar mit Gold, bei 5 eV [87]. Sulfonat und Ethylen Dioxythiophen bilden durch Ladungstransfer einen Dipol. Diese Dipole sind an der PEDOT:PSS Oberfläche willkürlich verteilt, womit der Beitrag der Oberflächendipole zur Austrittsarbeit sehr klein ist. PEDOT:PSS besitzt, im Vergleich zu Gold, keine ausgedehnten Wellenfunktionen, wodurch adsorbierte Moleküle nur geringfügig die Austrittsarbeit des Polymer verändern [86].

In Abbildung 26 sind drei unterschiedliche Moleküle,  $\alpha$ -NPD, Pentacen, Para-Sexiphenyl jeweils auf Gold-Kontakt und PEDOT:PSS-Kontakten präpariert und vermessen worden [86]. Im direkten Vergleich zeigt sich, dass die Injektionsbarriere für Löcher, wesentlich kleiner für den Kontakt mit Polymeren als für den Kontakt mit Gold ist. Die Vakuumverschiebung ist demnach für den metallischen Kontakt bei allen drei Molekülen größer. Es wurden in [86] auch Strom-Spannungs-Kurven gemessen, welche für den metallischen Kontakt ebenfalls größere Injektionsbarrieren zeigten.

Die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat wird im Falle von Polymeren gegenüber Metallen reduziert und nähert sich den Schottky-Mott Bedingungen. Metallelektroden besitzen im Vergleich zu Polymeren eine wesentlich höhere Ladungsträgerdichte an der Oberfläche. Diese wird durch die Adsorption von Molekülen verändert und ändert dadurch ihren Beitrag zur Austrittsarbeit des Metalls [88].

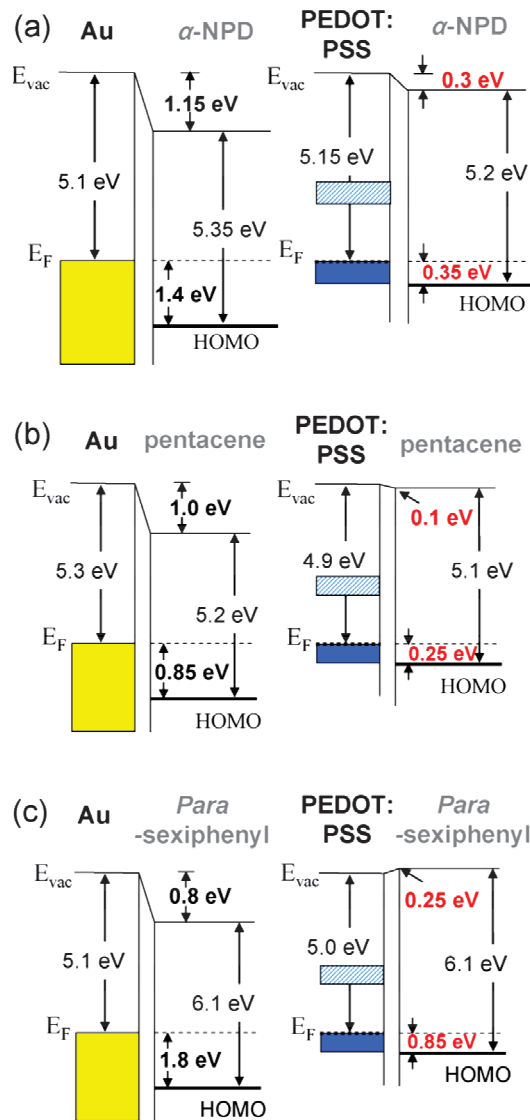


Abbildung 26: Vergleich der Dipolbildung und Injektionsbarrieren an Grenzflächen von unterschiedlichen organischen Molekülen zu Metallen sowie Polymeren. (a)  $\alpha$ -NPD, (b) Pentacene, (c) Para-Sexiphenyl Moleküle auf einem Gold-Kontakt (links) und einem PEDOT-PSS Kontakt (rechts) (aus [86]).

### Kontaktwiderstände innerhalb organischer Feldeffekttransistoren

Der Kontaktwiderstand ist ein wichtiger Bestandteil für das Verständnis der Funktionsweise von organischen Transistoren. Kontaktwiderstände führen zu Abweichungen bei der Berechnung der Transistorkenngrößen (siehe Kapitel 2.2.3). Im Speziellen führen Injektionsbarrieren zu einem nichtlinearen Verlauf der Transistorausgangskennlinie für kleine Source-Drain-Spannungen und dadurch zu Fehlern bei der Bestimmung von Ladungsträgerbeweglichkeiten und Schwellspannungen, wenn sie nicht berücksichtigt werden. Injektionsbarrieren und auch ohmsche Kontaktwiderstände führen weiterhin zur Erniedrigung des Sättigungsstromes und bedingen so auch Fehlberechnungen bei Nichtberücksichtigung. Eine genaue Beschreibung der Phänomene findet in Kapitel 4.7 statt.



Im Folgenden werden nun kurz parallele Überlegungen aus der Literatur zur Bestätigung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Überlegungen geschildert [89][90]. In Abbildung 27 sind die Auswirkungen von unterschiedlich großen ohmschen Kontaktwiderständen und Injektionsbarrieren auf eine Ausgangskennlinie dargestellt. Durch den Anstieg der Injektionsbarriere von 0 eV über 0,4 eV auf 0,7 eV zeigt sich hier eine Halbierung des Sättigungsstromes und ein deutlich nichtlineares Verhalten für kleine Source-Drain-Spannungen (siehe Abbildung 27 rechts). Ein linearer Kontaktwiderstand führt ebenfalls zu einem drastischen Absinken des Sättigungsstromes, aber die Ausgangskennlinie besitzt weiterhin ein lineares Verhalten für kleine Source-Drain-Spannungen (siehe Abbildung 27 links).

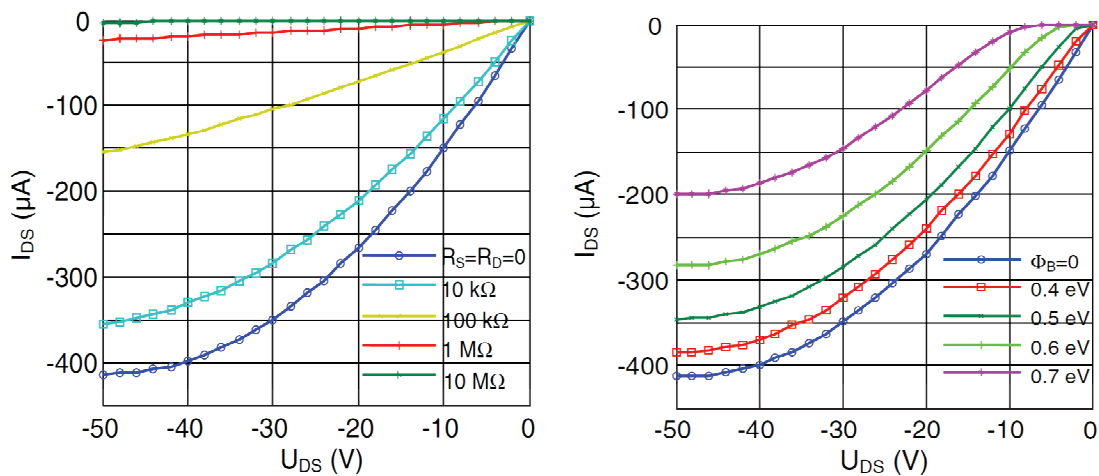


Abbildung 27: Auswirkung von Kontaktwiderständen auf die Ausgangskennlinie eines organischen Feldeffekttransistors. Einfluss von linearen ohmschen Kontaktwiderständen (links) und Einfluss von Injektionsbarrieren (rechts) (aus [89]).

Betrachtet man den Potentialverlauf innerhalb des Halbleiters zwischen der Source- und Drain-Elektrode lässt sich auf das Vorhandensein von ohmschen Kontaktwiderständen oder Injektionsbarrieren schließen [91]. Für ein reines ohmsches Kontaktverhalten findet man einen linearen Potentialverlauf zwischen Source- und Drain-Elektrode. Ein Kontaktwiderstand, welcher sich durch eine zusätzlich Grenzfläche wie eine Tunnelbarriere an den Elektroden bilden kann, zeigt hingegen einen Potentialsprung direkt in der Nähe der Source- und Drain-Elektroden. Man kann dies auch durch kleine Bereiche in der Grenzfläche zu den Elektroden mit sehr viel kleinerer Ladungsträgerbeweglichkeit beschreiben. Dadurch liegt hier, im Vergleich mit dem Leitungskanal, lokal ein höherer Widerstand vor, welcher zu einem Potentialsprung führt. In Abbildung 28 (B) sind Simulationen solcher Potentialsprünge an Source- und Drain-Elektrode zu sehen. Der innenliegende Graph in Abbildung 28 zeigt die jeweiligen Ausgangskennlinien der simulierten Transistorkurven.

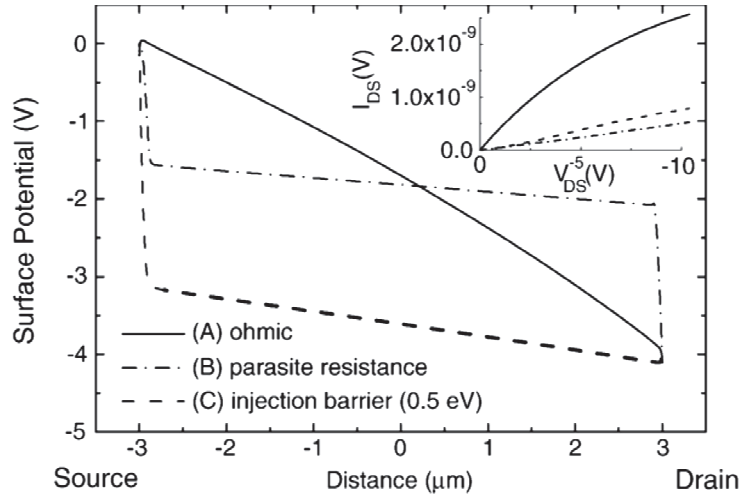


Abbildung 28: Simulation des Oberflächenpotentials eines organischen Halbleiters zwischen Source- und Drain-Elektrode, mit (A) ohmschen Source-Drain Kontakten, (B) Bereichen niedriger Ladungsträgerbeweglichkeit an den Source-Drain Grenzflächen und (C) einer Injektionsbarriere für Ladungsträger von der Elektrode in den Kanal mit einer Höhe von 0,5 eV für eine Gate-Spannung von  $V_G = -40$  V und  $V_{DS} = -4$  V (aus [91]).

Eine Schottky-Barriere für die Injektion von Ladungsträgern führt zu einem asymmetrischen Verlauf des Potentials zwischen den Elektroden (siehe Abbildung 28 (C)). In diesem Fall liegt für die Injektion von Ladungsträgern ein größerer Potentialsprung und damit eine größere Barriere als für die Extraktion von Ladungsträgern vor [85][91][92][93]. Messungen beim Vertauschen von Source- und Drain-Elektroden zeigen das gleiche Verhalten. Ein besseres Kontaktverhalten an einer der beiden Elektroden wurde dadurch ausgeschlossen. Das asymmetrische Verhalten wird vielmehr auf eine unterschiedliche Ladungsträgerkonzentration an den beiden Kontakten zurückgeführt. Die Asymmetrie wird für kleinere Schottky-Barrieren und für höhere Ladungsträgerdichten kleiner [85]. Gute Kontakte lassen sich dadurch definieren, dass der Kontaktwiderstand durch die Ladungsträgerbeweglichkeit des Halbleiters bestimmt und nicht durch Kontaktwiderstände beeinflusst wird (siehe Abbildung 28 (A)).

Das Kontaktverhalten innerhalb eines Transistors lässt sich als Widerstandsnetzwerk aus der Summe der Widerstände an Source-Elektrode  $R_S$  und Drain-Elektrode  $R_D$  sowie dem Kanalwiderstand  $R_{ch}$  beschreiben [85]:

$$R_{S-D} = R_S + R_{ch} + R_D = R_I + R_B + R_{ch} + R_B \quad (24)$$

Dabei lässt sich der Widerstand an der Source-Elektrode  $R_S$  in einen Beitrag aus Injektionsbarriere  $R_I$  und einem ohmschen Widerstand  $R_B$  aufteilen. An der Drain-Elektrode wirkt der glei-

che ohmsche Widerstand  $R_B$ . Der Kontaktwiderstand  $R_B$  beschreibt dabei den Transportwiderstand der Ladungsträger nach ihrer Injektion durch den Halbleiter bis in den Leitungskanal an der Isolator-Halbleiter-Grenzfläche [90]. Daher haben nicht nur die Grenzflächeneigenschaften des Metall-Halbleiter-Kontaktes Einfluss auf die Transistorkenngrößen, sondern auch der Unterschied zwischen Top- oder Bottom-Kontakten [93]. Der Leitungswiderstand ist für Top-Kontakte erheblich größer, da die Ladungsträger nach der Injektion zuerst durch den gesamten Halbleiter fließen müssen, bevor sie den Leitungskanal an der Isolator-Halbleiter-Grenzfläche erreicht. Dadurch ist für Top-Kontakt Transistoren eine klare Filmdickenabhängigkeit des Halbleiters zu sehen [94]. Hingegen ist bei der Beschreibung von Bottom-Kontakt Transistoren eine Abhängigkeit der Halbleiterdicke für den Kontaktwiderstand nicht notwendig. Für hohe Injektionsbarrieren lässt sich der Kontaktwiderstand mittels des thermionischen Emissionsmodells beschreiben [85][91]:

$$J = A^* T^2 \exp \left[ - \left( \Phi_B^{\text{eff}} - \sqrt{e^3 U / 4 \pi \epsilon \epsilon_s d} \right) / kT \right] \quad (25)$$

Die Verwendung von Elektroden mit großen Schottky-Barrieren führen zu einer Ladungsträger-verarmten Zone an der Grenzfläche im Halbleiter. Diese Bereiche besitzen dadurch eine geringere Ladungsträgerbeweglichkeit und können somit wiederum zu weiteren Kontaktwiderständen führen.

Wie hier gezeigt, können die Austrittsarbeit der Elektroden und ihre Präparationsmethoden großen Einfluss auf Injektionsbarrieren haben. Selbst dünne Haftvermittlungsschichten aus Chrom, welche häufig bei der Herstellung von Goldelektroden verwendet werden, zeigen bereits einen deutlichen Unterschied hinsichtlich der Injektionsbarriere für Ladungsträger am Metall-Halbleiter-Kontakt [95].

Abschließend lässt sich sagen, dass das Kontaktverhalten von organischen Halbleitern zu Metallelektroden oder Polymerelektroden nicht eindeutig zu klären ist und noch weiterer Untersuchung bedarf. Es kann nicht von einfacher Angleichung des Vakuumlevels ausgegangen werden, sondern Ladungstransfer, Grenzflächenzustände und Oberflächenveränderungen des Metalls durch adsorbierte Moleküle führen zu einer Abweichung von der klassischen Schottky-Mott Beschreibung. Einfache Vorhersagen von Kontakteinstellungen innerhalb organischer Bauteile sind daher nur bedingt möglich.

## 2.4. Grundlagen der verwendeten Arbeitstechniken und Messverfahren

Im Folgenden werden die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Arbeitstechniken und die Voraussetzungen für die experimentellen Aufbauten beschrieben.

### 2.4.1. Fotolithografische Strukturierung

Die fotolithographische Strukturierung gehört neben der Elektronenstrahlolithographie zu den mikrotechnischen Strukturierungsverfahren für die Herstellung von Bauelementen, die mit klassischen mechanischen Verfahren nicht mehr hergestellt werden können. Dabei ist das Fotolithographieverfahren das meist genutzte Verfahren zur Herstellung von Halbleiterbauelementen und integrierten Schaltungen auf Siliziumbasis.

Der wesentliche Ansatz besteht bei allen lithographischen Verfahren aus der Erzeugung eines Reliefs durch Ätzen unter Verwendung einer Maske, die gegen das Ätzmittel resistent ist. Die Strukturen haben dabei Abmessungen von bis zu  $0,3\ \mu\text{m}$  bei fotolithographischer Strukturierung und bei der Elektronenstrahlolithographie von  $100\ \text{nm}$  bis hin zu  $10\ \text{nm}$  [96].

Das Grundprinzip in der Fotolithografie liegt in der Strukturierung einer dünnen ganzflächig abgeschiedenen Opferschicht aus Fotolack. Der Fotolack wird dazu meist mittels Spin Coating aus Lösung aufgebracht und dann das Lösungsmittel verdampfen gelassen. Danach wird dieser durch eine Fotomaske hindurch mit UV-Licht belichtet. Die Fotolithographiemaske besteht dabei aus einer Struktur einer lichtundurchlässigen Chromschicht, welche mittels Elektronenstrahlolithografie selbst strukturiert wurde. Das UV-Licht bewirkt dabei eine lokale Änderung der chemischen Eigenschaften des Fotolacks. Dieser wird je nach Typ entweder polymerisiert (Negativlack) und fest oder depolymerisiert (Positivlack) und dadurch im Entwickler löslich. Der belichtete Fotolack wird dann anschließend mit einem für ihn geeigneten Entwickler entwickelt. Die so auf das Substrat übertragene Struktur dient als selektives Hilfsmittel, um bestimmte Bereiche vor den weiteren Prozessen wie Ätzen, Einbringen von Fremdatomen (Dotierung) oder der selektiven Abscheidung von Materialien mittels Lift-Off zu schützen.

### *Ätzprozess*

Das Ätzen ist ein subtraktives Verfahren. Dabei wird ein Materialabtrag durch Ätzen des Substrates durchgeführt. Die Maske aus Fotolack schützt dabei die Bereiche, die nicht geätzt werden sollen. Wichtige Parameter wie Ätzrate und Selektivität des Substrates in Kombination mit der verwendeten Ätzmethode spielen dabei eine wichtige Rolle.

Dabei gibt es unterschiedliche Ätzverfahren: Das Nassätzen (außenstromloses Ätzen, fotoelektrochemisches Ätzen, elektrochemisches Ätzen) ist dabei ein isotropes Ätzverfahren. Das gesamte Substrat befindet sich mit dem strukturierten Fotolack in der Ätzlösung. Diese kann dadurch in alle Richtungen angreifen, wodurch es zu einem gewissen Unterätzen, nach dem ersten Materialabtrag unterhalb des Fotolackes kommt. Ein solches Unterätzen des Substrates wird durch den Ätzfaktor beschrieben und muss bei der Strukturplanung berücksichtigt werden.

Ein weiteres Verfahren stellt das Trockenätzen (Plasmaätzen, Ionenätzen, Elektronenstrahlätzen) da. Dieses Verfahren findet im Vakuum statt. Dabei wird ein Materialabtrag des Substrats durch den Beschuss mit einem gerichteten Teilchenstrahl erreicht. Es können dadurch bestimmte Raumrichtungen bevorzugt werden. Daher spricht man von einem anisotropen Ätzverfahren.

### ***Lift-Off Prozess***

Der Lift-Off Prozess ist im Gegensatz zum Ätzen ein additives Verfahren. Es dient dazu, Material selektiv auf ein Substrat abzuscheiden und wird meistens für das Herstellen von Leiterbahnen und Kontaktflächen für integrierte Schaltungen und Mikrosysteme verwendet. Dazu wird eine Opferschicht aus Fotolack auf das Substrat aufgebracht und mit Hilfe einer Maske mit UV-Licht belichtet, strukturiert und danach entwickelt. Hierauf wird nun das Material, meistens Metall, flächig abgeschieden. So entstehen Bereiche, bei denen sich das abgeschiedene Material direkt auf dem Substrat oder auf dem Fotolack befindet. Die Bereiche, auf denen das Material auf dem Fotolack liegt, werden in einem zweiten Schritt entfernt. Dies ist der eigentliche Lift-Off Prozess. Hierbei wird nasschemisch der Fotolack abgelöst (meistens mit Aceton) und dieser nimmt dabei das auf ihm liegende und unerwünschte Material mit. Zurück bleibt das strukturierte Material auf dem Substrat, welches nun auch frei von Fotolack ist. Ein häufiger Prozessfehler, der dabei auftritt, sind Grate. Diese bestehen aus Material, welches an der Seitenwandschicht des Fotolackes abgeschieden und beim Entfernen des Fotolackes nicht mit abgetragen wurde. Ein weiterer Fehler ist die Wiederabscheidung von zuvor losgelöstem Material, welches sich beim Lift-Off, wieder an der Oberfläche anlagert. Des Weiteren kommt es noch zu zurückbleibendem Material durch versiegelte Fotolackbereiche, die nicht abgelöst werden können, da der Fotolack allseitig mit Metall bedeckt ist.

#### **2.4.2. Präparationsmethoden von organischen Dünnschichten**

Organische Dünnschichten werden hauptsächlich auf zwei Verfahrensweisen hergestellt: Präparation aus Lösung oder Sublimation im Vakuum. Dabei werden Polymere, die zur elektrischen Isolation dienen oder halbleitende bzw. leitende Eigenschaften besitzen, meist aus Lösung präpariert. Filme aus kleinen organischen Molekülen werden hingegen meist mittels Verdampfen unter Vakuumbedingungen hergestellt.

##### ***Präparation aus Lösung:***

Zu den lösungsbasierten Präparationsmethoden gehören Spin Coating, Dip Coating und Druckprozesse wie InkJet Printing oder Rolle-zu-Rolle Verfahren. Allen liegt zu Grunde, dass der organische Halbleiter zur Prozessierung in Lösung vorliegt. Er wird aus Lösung aufgeschleudert oder gedruckt und das Lösemittel danach verdampft. Meistens finden hier organische Halbleiter auf Polymerbasis ihre Anwendung, im geringen Anteil aber auch kleine organische Moleküle. Polymere haben dabei den Vorteil, dass Polymere als auch Monomere aufgebracht werden können, welche dann noch weiterhin vernetzt bzw. polymerisiert werden können. Die unterschiedlichen Verfahren erlauben Schichtdicken von einigen nm bis hin zu  $\mu\text{m}$  Dicke. Beim Spin Coating zum Beispiel ist die Schichtdicke bedingt durch die Viskosität der Lösung und die Rotationsgeschwindigkeit des Substrates. Für industrielle Verfahren sind lösungsbasierte Prozesse von großem Interesse, da zum Beispiel durch Rolle-zu-Rolle Druckverfahren sehr kosteneffizient große Stückzahlen hergestellt werden können.

##### ***Präparation im Vakuum:***

Die physikalische Dampfphasenabscheidung (Physical Vapour Deposition, PVD) ist eine vakuumbasierte Präparationsmethode und bietet die Möglichkeit, Moleküle als Dünnschichten zu präparieren, welche nicht in Lösung gebracht werden können. Hierbei werden die organischen Moleküle unter Hochvakuum in einem Tiegel bis zu ihrer Sublimationstemperatur erhitzt, bis ein gleichmäßiger Molekülstrahl vorhanden ist. Die Rate wird hierbei mittels einer Quarz-Mikrowaage kontrolliert und das Substrat zur Beschichtung in den Molekülstrahl bis zur gewünschten Schichtdicke eingebracht.

Bei dieser Methode kommen fast ausschließlich kleine organische Moleküle zum Einsatz, Polymere werden dagegen meist aus Lösung präpariert. Es ist dabei zu beachten, dass sich die Moleküle unter dem Einfluss der Temperatur nicht zersetzen.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die bessere Kontrolle der Prozessparameter, welche es ermöglicht, kontrollierte und reproduzierbare organische Dünnschichten herzustellen. Im Vergleich

zu den lösungsbasierten Methoden weisen die Dünnschichten meist eine höhere Kristallinität auf. Dies bedingt eine geringere Anzahl von Korngrenzen und ermöglicht bessere elektrische Eigenschaften.

In dieser Arbeit wurde das PVD Verfahren für die Präparation der organischen Dünnschichten gewählt, da dieses eine bessere Kontrolle des Schichtwachstums bietet und das verwendete organische Halbleitermaterial nur schwer löslich ist.

#### **2.4.3. Präparationsmethoden von Metallfilmen**

Zur Herstellung von metallischen Dünnschichten gibt es verschiedene Hochvakuumbeschichtungsverfahren. Diese zählen zu der Kategorie der PVD Verfahren. Bei ihnen wird in einem Rezipienten unter Vakuumbedingungen das Material auf das Substrat aufgebracht.

##### ***Thermisches Verdampfen***

Beim thermischen Verdampfen wird das Material in einem speziellen Tiegel (meist aus Molybdän, Wolfram oder Tantal) unter Hochvakuumbedingungen durch eine elektrische Widerstandsheizung bis zu seiner Verdampfungstemperatur erhitzt. Dabei gehen einzelne Atome oder Cluster des Materials in die Gasphase über und können dann wieder auf dem Substrat kondensieren. Hierdurch bildet sich ein dünner Film auf dem Substrat. Wird in den Rezipienten während dieses Prozesses ein reaktives Gas eingeleitet, zum Beispiel Sauerstoff, können auch oxidische Schichten auf dem Substrat hergestellt werden. Man spricht dann vom reaktiven Verdampfen. Jedoch können mit diesem Verfahren keine Legierungen als Filme präpariert werden, da die unterschiedlichen Schmelzpunkte der Einzelkomponenten keine gleichmäßige Abscheidung aus einer Quelle ermöglichen.

##### ***Elektronenstrahlverdampfen***

Das Elektronenstrahlverdampfen ist ebenfalls ein thermisches Verfahren, hat jedoch gegenüber dem thermischen Verdampfen mittels Widerstandsheizung den entscheidenden Vorteil, dass sich mit Hilfe des eingesetzten Elektronenstrahls eine weitaus höhere Temperatur erreichen lässt. Die Verdampfungsenergie wird hierbei durch inelastische Stöße von hochenergetischen Elektronen aus einer Elektronenkanone auf das zu verdampfende Material übertragen. Des Weiteren ist durch die Fokussierung des Elektronenstrahls auch bedingt eine lokalere Erhitzung möglich, wodurch es zu weniger Verunreinigungen mit dem Tiegelmaterial kommt.



***Kathodenzerstäubung (Sputtern)***

Mit Hilfe des Sputterns wird es ermöglicht, chemische Verbindungen wie zum Beispiel Oxide oder auch Legierungen, als Dünnschichten zu präparieren.

Dabei unterscheidet man zwischen dem Gleichstrom-Sputtern (DC) und dem Hochfrequenz-Sputtern (RF). Beim Gleichstrom-Sputtern wird zwischen Substrat und Target ein konstantes Potential angelegt. Durch Stoßionisation der Prozessgasatome (meistens wird das Inertgas Argon verwendet) bilden sich  $\text{Ar}^+$  Ionen und Elektronen und somit ein Plasma. Die Ionen werden durch das anliegende Potential Richtung Target beschleunigt und prallen dort auf die Oberfläche. Hierdurch kommt es zu einem dauerhaften gleichbleibenden Strom von Ionen. Diese lösen dort durch Impulsübertrag Teilchen aus dem Target heraus, welche sich dann auf dem Substrat niederschlagen können. Beim Hochfrequenz-Sputtern wird anstelle eines konstanten Potentials, ein Wechselfeld angelegt. Durch die höhere Stoßionisation, da sich Elektronen und  $\text{Ar}^+$  Ionen im Wechselfeld entgegengesetzt bewegen, kommt es zu einer höheren Plasmarate. Dies ermöglicht eine Absenkung des Druckes bei gleichbleibender Sputterrate und dadurch verbesserte Filmeigenschaften. Außerdem können mittels Hochfrequenz-Sputtern auch Isolatoren und Halbleiter gesputtert werden, da der Nettostromfluss am Target Null ist.

Meist kommen beim Sputtern Inertgase wie Argon zum Einsatz, um eine Beeinflussung, wie die Oxidation der Schichten zu vermeiden. Jedoch gezieltes einbringen von anderen Gasen, wie zum Beispiel Sauerstoff, ermöglicht das Herstellen von oxidischen Schichten. Man spricht dann von reaktivem Sputtern.

**2.4.4. Rasterkraftmikroskopie**

Bei der Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) wird die zu untersuchende Oberfläche mit einer Spitze abgetastet, abgerastert. Dabei lassen sich Informationen über Struktur und Morphologie der Oberfläche gewinnen. Hierdurch können Höhenprofile, Oberflächenrauigkeiten bestimmt und Strukturen bis in den atomaren Bereich sichtbar gemacht werden. Das Abrastern der Oberfläche wird mit Hilfe von Piezoscannern realisiert, dabei wird entweder die Probe oder der Messkopf in x-y Richtung bewegt. Ein weiterer Piezoscanner bewegt den Cantilever mit der Spitze in z-Richtung. Die Auslenkung der Spitze, die die Oberfläche abtastet, wird mittels Reflexion eines Laserstrahls und einem Photodetektor bestimmt (siehe Abbildung 29). Je nach Messmethode liegt die Höheninformation in der Auslenkung der Spitze oder im Regelsignal der Elektronik. Daher ergeben sich verschiedene Ansichten und Informationen aus einer Messung.



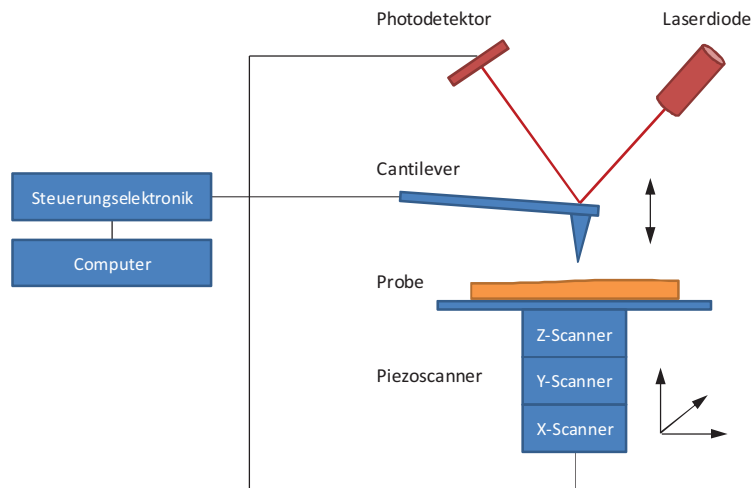


Abbildung 29: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops. Durch die x,y,z-Scanner kann die Probe (Sample) unter der Spitze (Cantilever) bewegt werden. Diese Bauart nennt man Scanning Sample. Die Position der Spitze wird durch die Reflexion eines Laserstrahls am Cantilever mit einem Photodetektor ausgelesen.

Im Folgenden soll kurz auf die zwei gebräuchlichsten Messmethoden in der Rasterkraftmikroskopie eingegangen werden:

### ***Contact Mode***

Beim Contact Mode besitzt die Spitze, wie der Name schon sagt, Kontakt mit der Probe. Dabei wird die Nadel sehr nahe an die Oberfläche herangefahren, bis eine anziehende Kraft auftritt (van-der-Waals Kraft), welche für noch geringere Abstände in eine abstoßende Kraft übergeht. Befindet sich die Spitze im abstoßenden Kraftbereich, spricht man vom Contact Mode.

Im unregelten Contact Mode (konstante Höhe), verbiegt sich somit der Cantilever entsprechend der Struktur der Oberfläche. Die gesamte Information der Topographie ist im Auslenkungssignal der Nadel enthalten. Je größer die Kraft, desto größer die Auslenkung. Hierdurch werden sehr schnelle Messungen ermöglicht, da keine Regelung durch die Elektronik stattfindet.

Im geregelten Contact Mode (konstante Kraft) wird die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche konstant gehalten. Das Auslenkungssignal der Spitze wird als Regelsignal benutzt. Die Information der Topographie ist hierbei im Regelsignal des z-Piezoelements enthalten. Durch eine konstante Kraft auf die Oberfläche können dabei Beschädigungen der Oberfläche verringert werden.

### ***Tapping Mode***

Im Tapping Mode oder auch Resonant Mode genannt wird die Spitze vertikal in Schwingung versetzt. Ein geschlossener Schwingkreis entsteht durch die Rückkopplung der Phasenverschiebung der Schwingung an das Regelsignal. Die Spitze schwingt so immer in der Resonanzfrequenz. Wenn sich die Spitze der Probenoberfläche nähert, treten dabei Kräfte durch Wechselwirkung mit der Oberfläche auf und die Resonanzfrequenz ändert sich. Die Frequenzverschiebung ist dabei ein Maß für die Kraftwechselwirkung und enthält somit die Information der Topographie beim Abrastern der Oberfläche.

Wenn die Spitze mit einer festen Frequenz angeregt wird, dann ergibt die Verschiebung der Resonanzfrequenz eine Phasenverschiebung zwischen Anregung und Schwingung, welches wiederum als Regelsignal für die z-Ablenkung beim Abrastern verwendet werden kann. Die Informationen der Topographie liegen hierbei im Regelsignal des z-Piezoelements.

Die Kraft auf die Probe wird im Tapping Mode zum Contact Mode reduziert, da die Spitze nur punktuell, bzw. kurz Kontakt mit der Probe hat. Hierdurch werden inelastische Deformationen der Oberfläche minimiert. Diese Messmethode ist von Vorteil für "weiche" Proben, wie die in dieser Arbeit untersuchten organischen Dünnschichten.

### **2.4.5. Rasterelektronenmikroskopie**

Das Rasterelektronenmikroskop ist ein Mikroskop, bei dem ein Elektronenstrahl über die Probe geführt, gerastert wird. Diese Methode besitzt im Vergleich zum Lichtmikroskop eine hohe Schärfentiefe und hat durch die kleinere Wellenlänge der Elektronen eine höhere Auflösung als das optische Mikroskop. Eine Quelle emittiert dabei Elektronen und diese werden auf einige keV beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird dann mittels elektromagnetischer Linsen fokussiert. Um die Streuung der Elektronen an Luftmolekülen zu verhindern und somit die mittlere freie Weglänge der Elektronen zu erhöhen, findet die Mikroskopie im Vakuum statt.

Für die Bildgebung werden die entstehenden Sekundärelektronen ausgewertet. Diese entstehen aus der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit den Atomen und stammen aus den obersten Nanometern der Oberfläche und beinhalten somit die Information über die Topographie der Probe. Die Sekundärelektronen haben dabei eine Energie von einigen eV und können mittels Szintillationszähler detektiert werden. Die Primärelektronen hingegen können für ein Materialkontrastbild, den Rückstreuелеktronenkontrast (Backscattered Electrons, BSE) genutzt werden. Sie haben eine Energie von einigen keV. Ihre Intensität ist dabei abhängig von der Ordnungszahl der Atome, schwere Elemente erscheinen hell, leichtere dunkler. Das Materialkontrastbild hat eine schlechtere Auflösung. Eine weitere oft genutzte Analysemethode ist die

energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDX). Diese wird zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung der Probe verwendet. Dabei wird ausgenutzt, dass der Elektronenstrahl auch atomkernnahe Elektronen herausschlägt, diese dann aus höheren Orbitalen wieder aufgefüllt werden und es dabei zur Aussendung von Röntgenstrahlen kommt. Diese ist charakteristisch für jedes Atom und kann mit geeigneten Detektoren nachgewiesen werden.

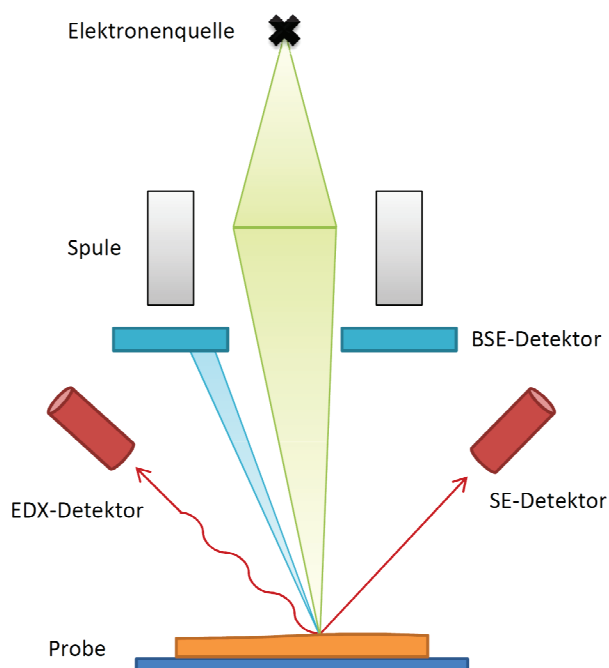


Abbildung 30: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops mit den Detektoren: EDX, Energy Dispersive X-Ray Analysis; BSE, Backscattered Electrons; SE, Sekundärelektronen.

Da die Probe mit geladenen Teilchen beschossen wird, muss sie leitfähig sein, um Aufladungen zu verhindern. Sonst entsteht ein Gegenfeld für den Elektronenstrahl, es kommt zur Ablenkung und somit zu unscharfen Bildern. Daher werden schlecht leitfähige Proben zuvor mit einem dünnen Metallfilm oder Graphit belegt.

#### 2.4.6. Optische Absorptionsspektroskopie

Die optische Spektroskopie bietet unter anderem die Möglichkeit über das Absorptionsverhalten von molekularen Filmen Rückschlüsse auf die Ordnung der Moleküle im Film zu schließen. Auf Grund des delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems absorbieren organische Moleküle meist im sichtbaren Licht. Die optische Spektroskopie nutzt dabei das sichtbare Licht im Bereich der

ultravioletten Strahlung bis hin zum nahen Infrarot. Die am Häufigsten in der Absorptionsspektroskopie angewendete Methode ist die Transmissionsmessung. Die Probe wird hierbei direkt in den Strahlengang platziert und die Abschwächung des einfallenden Strahls auf Grund der Probenabsorption gemessen. Im Folgenden wird hierauf näher eingegangen, da diese Methode in dieser Arbeit verwendet wurde.

Die Absorption eines dünnen Filmes oder Lösung kann dadurch gemessen werden, in dem man die zu untersuchende Probe in einen Lichtstrahl mit definierter Wellenlänge bringt und die Intensität des Lichtstrahls misst. Durch den Vergleich des eingestrahnten Lichtes  $I_0$  und des transmittierten Lichtes  $I$  durch die Probe ergibt sich die Absorbanz  $A$  oder auch Extinktion  $E_\lambda$ . Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes, die Extinktion  $E_\lambda$  gegeben durch [48]:

$$A = E_\lambda = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda c d \quad (26)$$

Sie ist dabei abhängig von der Schichtdicke  $d$  und der Konzentration  $c$  sowie dem molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_\lambda$ . Letzteres stellt ein Proportionalitätsfaktor dar, welcher für ein bestimmtes Molekül und Wellenlänge einen charakteristischen Wert besitzt.

Das charakteristische Absorptionsspektrum des zu untersuchenden Filmes oder Lösung erhält man dabei durch die Variation der Wellenlänge  $\lambda$  und der Auftragung der Extinktion gegen  $\lambda$ . Kennt man den molaren Extinktionskoeffizienten eines Moleküls, so kann man durch Absorptionsmessungen die Konzentration in einer Lösung bestimmen. Aus den erhaltenen Absorptionsspektren lassen sich außer den Informationen über die elektronischen Zustände des Moleküls, auch Auskünfte über deren Schwingungszustände erhalten. Diese tauchen in den Feinstrukturen der gemessenen Spektren auf, jedoch nur wenn die einzelnen Moleküle sehr gering miteinander wechselwirken, beispielsweise in Gasen oder in verdünnten Lösungen. Die Schwingungsfeinstruktur wird andernfalls durch die aufgrund der starken Wechselwirkung entstehenden Bandenaufspaltung und Verbreiterung überlagert, so dass sie im Spektrum von zum Beispiel dünnen Filmen nicht mehr sichtbar ist. Eine Anregung erfolgt aber nur dann, wenn die Übergangsdipole parallel zum elektrischen Feld des Lichtes ausgerichtet sind, da die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes im Vergleich zu der Dimension der Moleküle groß ist. Daraus folgt, dass das elektrische Feld des Lichtes über eine große Anzahl von Molekülen in Phase ist. Die Wechselwirkung der Dipole untereinander führen dabei zu einer charakteristischen Absorption des Lichtes, woraus auf die Orientierung der Moleküle im molekularen Film geschlossen werden kann (vergleiche Kapitel 2.1.3).

#### **2.4.7. LabVIEW**

LabVIEW (Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) von National Instruments [97] ist eine graphische Programmierumgebung speziell für den Einsatz im Labor in Forschung und Industrie. Dabei liegt das Hauptanwendungsgebiet in der Mess-, Regel- und Automatisierungstechnik. Die Programmierung erfolgt mit einer graphischen Programmiersprache nach dem Datenfluss-Modell.

LabVIEW-Programme werden als virtuelle Instrumente (VIs) bezeichnet, da mit ihnen Messinstrumente wie zum Beispiel Oszillographen oder Multimeter nachgeahmt werden können. VIs bestehen aus zwei Komponenten, aus dem Frontpanel, welches die Benutzerschnittstelle enthält, und dem Blockdiagramm, in welchem der graphische Programmcode abgelegt ist. Dabei wird dieser nicht zur Laufzeit von einem Interpreter abgearbeitet, sondern kompiliert. Das Frontpanel besteht aus den Bedienelementen des Programms, wie Drehknöpfen, Druckschaltern, Drehreglern, Eingabefeldern und den Ausgabeelementen wie Graphen oder LEDs. Innerhalb des Blockdiagramms wird die Funktionalität des Programmes erstellt. Hier können mit Hilfe von VIs und Strukturen, Programmcodes für die Steuerung der Elemente auf dem Frontpanel hinterlegt werden. LabVIEW ermöglicht dabei die Kommunikation mit unterschiedlicher Hardware wie Datenerfassungskarten, Bildverarbeitungs- und Motorsteuerungsmodulen sowie GPIB-, PXI-, VXI- und seriellen Geräten.

Das Programm für die Steuerung der Vakuumanlage für die Präparation der organischen Feldefekttransistoren sowie die Steuerung der Messinstrumente und die Messwertaufnahme, wurde mit Hilfe von LabVIEW realisiert. Des Weiteren wird auch eine automatisierte Datenauswertung und Berechnung der Transistorkenngrößen mittels LabVIEW Programmen durchgeführt. Die LabVIEW Software wird im Rahmen einer Campus-Lizenz vom Hochschulrechenzentrum der Justus-Liebig-Universität zur Verfügung gestellt.

#### **2.4.8. LTSpice**

Die kostenfreie Software LTSpice ist eine Schaltungssimulation der Firma Linear Technology [98]. Sie basiert auf SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis) und ist eine Software für die Simulation von analogen, digitalen und gemischten elektrischen Schaltungen. Sie wird meist während des Designs von elektrischen Schaltungen zur Simulation von elektrischen Strömen und Spannungen verwendet. Dabei wird innerhalb der Simulation ein algorithmisches Finden von Näherungslösungen für Differenzialgleichungen durchgeführt. Diese Gleichungen werden durch die Schaltungstopologie bestimmt und in einer Netzliste an den Simulator übergeben. Die Modelle hinter den Bauelementen können hierbei durch physikalische Grundlagen beschrieben oder abstrakt formuliert sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe von LTSpice das Funktionsprinzip von organischen Feldeffekttransistoren simuliert, um ein besseres Verständnis für Abweichungen vom theoretischen Kennlinienverlauf der Transistoren zu gewinnen.

#### **2.4.9. Mathematica**

Mathematica ist ein Computeralgebrasystem der Firma Wolfram Research [99] zur symbolischen Verarbeitung und numerischen Lösung von Gleichungen sowie zur Visualisierung von Daten und Darstellung von Graphen. Mathematica kann sowohl zahlenmäßig als auch formelmäßig Ableitungen, Stammfunktionen, Lösungen von algebraischen Gleichungen und Differentialgleichungen ausgeben. Des Weiteren beinhaltet es eine Programmiersprache zur prozeduralen, objektorientierten und regelbasierten Programmierung. Mathematica wird in der Version 7.0.1 vom Hochschulrechenzentrum der Justus-Liebig-Universität bereitgestellt.

Mathematica findet im Rahmen dieser Arbeit Einsatz in der Berechnung und Simulation der Transistorkennlinien. Die Entwicklung und Umsetzung des mathematischen Systems zur physikalischen Beschreibung von Injektionswiderständen innerhalb organischer Feldeffekttransistoren wurde in Mathematica durchgeführt.

### 3. Experimentelle Durchführung

Im folgenden Kapitel werden der experimentelle Aufbau, die Durchführung der Experimente sowie die verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben. Die Herstellung der Substrate, der Transistorkontaktstrukturen, die Spezifikationen der verwendeten Materialien und die detaillierten Prozessabläufe sind im Anhang aufgelistet.

#### 3.1. Substratherstellung und Probenpräparation

Als Substrate für die elektrischen Messungen dienten, falls nicht anders angegeben, hoch dotierte n-leitende Siliziumwafer. Dabei wurden zwei Arten von Siliziumwafern eingesetzt. Einerseits arsendotierte Siliziumwafer von der Firma Wacker und andererseits antimondotierte Siliziumwafer der Firma Si-Mat mit einer bereits vorhandenen Oxidschicht von etwa 300 nm Dicke. Die Spezifikationen der Siliziumwafer sind in Tabelle 12 und Tabelle 13 im Anhang E aufgeführt. Bei ersteren wurde ein thermisches Oxid von 250 nm Dicke vor den fotolithographischen Strukturierungsschritten wie folgt hergestellt:

##### *Thermisches Oxidieren:*

Die Wafer der Firma Wacker-Chemitronic GmbH besaßen nur ein natives Oxid, welches etwa eine Dicke von 7 nm aufweist. Für die Isolation des Gates innerhalb der Feldeffekttransistoren werden jedoch dickere Schichten benötigt. Daher wurde mittels thermischer Oxidation ein Siliziumdioxid von etwa 250 nm Dicke auf den Siliziumwafern wachsen gelassen.

Probe	Oxiddicke
C026	251 nm
C014	253 nm
C034	231 nm

Tabelle 1: Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung des thermisch gewachsenen Siliziumdioxids mittels Ellipsometrie.

Die Wafer wurden dazu vorher in einem Ultraschallbad für jeweils 5 Minuten in Aceton und Ethanol gereinigt. Danach wurden sie für sechs Stunden in einen Ofen (Maxi-Centurion,

Halmut Seier GmbH) unter trockenen Bedingungen bei 1100° C eingebracht. Die Temperatur erwirkt dabei die Bildung von Siliziumdioxid durch Einlagerung von Luftsauerstoff in das Silizium. Durch Schichtdickenbestimmung mittels Ellipsometrie konnte eine Oxiddicke von etwa 250 nm nachgewiesen werden (siehe Tabelle 1). Dabei ergaben die Messungen mit variabler optischer Konstante eine resultierende optische Konstante von  $n = 1,461$  (Laser mit Wellenlänge von 633 nm). Diese stimmt gut mit dem Literaturwert für Siliziumdioxid überein [100].

### 3.1.1. Herstellung der Elektroden mittels Fotolithographie

Die fotolithographische Strukturierung wurde im Reinraum des Mikro-Nano-Strukturierungslabors innerhalb des Laboratoriums für Materialwissenschaften (LAMA) der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Hierdurch wurde es möglich, in einer sauberen und partikelarmen Umgebung die Prozesse für die Strukturierung durchzuführen und somit Defekte aufgrund von Verunreinigungen zu vermeiden.

Für die Herstellung der strukturierten Elektroden wurden zuvor unterschiedliche Verfahren und Prozessparameter für die fotolithographische Prozessierung etabliert (Prozessdetails siehe Anhang). Dazu wurde eine Auflösungsteststruktur verwendet, um die besten Parameter für die unterschiedlichen Materialien herauszufinden. Die Auflösungsteststruktur ist dabei so aufgebaut, dass jedes Element einer Gruppe um den Faktor  $\sqrt[6]{2}$  kleiner ist als sein Vorgänger und das erste Element jeder Gruppe  $x$  eine Linienbreite von  $2^{-(x+1)}$  mm hat. Zum Beispiel hat das erste Element aus Gruppe 5 eine Linienbreite von 15,6  $\mu\text{m}$  und das erste Element aus Gruppe 6 eine Linienbreite von 7,8  $\mu\text{m}$ . In Tabelle 2 sind die Variationen der Materialien und der Prozessparameter aufgelistet.

Fotolack	Menge	pre bake	Temp.	Belichtungszeit	Entwickler	Entwicklungszeit
<i>ma-P 1215</i>	<i>100 <math>\mu\text{l}</math></i>	<i>90 s</i>	<i>100° C</i>	<i>5 s</i>	<i>ma-D 331</i>	<i>35 s</i>
<i>ma-P 1215</i>	<i>100 <math>\mu\text{l}</math></i>	<i>90 s</i>	<i>100° C</i>	<i>7 s</i>	<i>ma-D 331</i>	<i>35 s</i>
<i>ma-P 1215</i>	<i>100 <math>\mu\text{l}</math></i>	<i>90 s</i>	<i>100° C</i>	<i>10 s</i>	<i>ma-D 331</i>	<i>35 s</i>
<i>ma-N 1420</i>	<i>100 <math>\mu\text{l}</math></i>	<i>120 s</i>	<i>100° C</i>	<i>60 s</i>	<i>ma-D 533</i>	<i>60 s</i>
<i>ma-N 1420</i>	<i>100 <math>\mu\text{l}</math></i>	<i>120 s</i>	<i>100° C</i>	<i>75 s</i>	<i>ma-D 533</i>	<i>60 s</i>



<b>PMMA 950k</b> <b>(Anisol)</b>	100 $\mu$ l	90 s	180° C	e-Beam	Isoprop:H <sub>2</sub> O (2:1)	30 s
<b>PMMA 950k</b> <b>(Anisol)</b>	100 $\mu$ l	90 s	180° C	e-Beam	Isoprop:H <sub>2</sub> O (2:1)	30 s

Tabelle 2: Variation der Materialien und Prozessparameter für die fotolithografische Strukturierung der Transistorelektrodenstrukturen. Die mit e-Beam gekennzeichneten Proben wurden mittels Elektronenstrahlolithographie strukturiert.

Dabei erzielte der Negativlack ma-P 1215 bei einer Belichtungszeit von 10 s die besten Ergebnisse, die Strukturierung mittels e-Beam wurde nicht weiter verfolgt. In Abbildung 31 ist auf der linken Seite die Auflösungsteststruktur zu sehen, wobei die Linien und Zahlen hier aus strukturiertem Fotolack bestehen. Gruppe 6 ist hier fast vollständig entwickelt, was für die anderen Prozessparameter nicht der Fall war. Dort war meist nur Gruppe 5 oder nur das erste Element der Gruppe 6 vollständig entwickelt. Im rechten Bild der Abbildung 31 bestehen die Linien und Zahlen aus Kupfer. Es wurde Kupfer über einen thermischen Verdampfungsprozess auf den strukturierten Fotolack aufgebracht und ein Lift-Off Prozess durchgeführt. Es handelt sich hierbei um die negierten Strukturen aus dem linken Bild, welche immer abwechselnd auf der Auflösungstestmaske vorhanden sind. Hier zeigt sich, dass Gruppe 5 und auch Gruppe 6 vollständig entwickelt sind. Das sechste Element aus Gruppe 6 entspricht dabei einer Linienbreite von 4,4  $\mu$ m. Dies ist für die in dieser Arbeit verwendeten Fotomasken ausreichend, da die kleinste Linienstruktur der Elektroden eine Breite von 5  $\mu$ m aufweist.

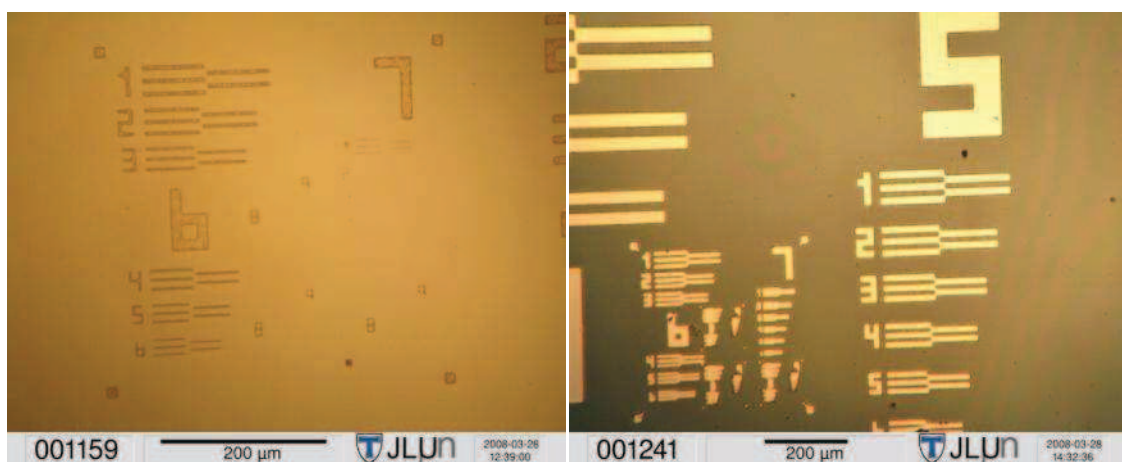


Abbildung 31: Das Mikroskopbild 1159 (links) zeigt Stege vom Fotolack ma-P 1215 bei einer Belichtungszeit von 10 s, dabei ist Gruppe 6 fast vollständig entwickelt. Bild 1241 (rechts) zeigt Kupferstrukturen auf Siliziumdioxid, diese wurden mit gleichen Parametern hergestellt. Gruppe 5 ist hierbei vollständig und Gruppe 6 fast vollständig entwickelt.

Folgende Prozessparameter zur Herstellung der Mikrostrukturen wurden daraufhin für alle Prozessierungen, falls nicht anders erwähnt, verwendet:

Zu Beginn wurden die Wafer bei einer Temperatur von 150° C für 5 Minuten auf die Heizplatte gelegt, um adsorbiertes Wasser zu entfernen. Danach wurde unter Verwendung eines Spincoaters Delta 6 RC von Süss MicroTec der Fotolack ma-P 1215 bei 3000 Umdrehungen pro Minuten aufgeschleudert. Der Fotolack hat dadurch eine Dicke von etwa 1,5 µm. Danach wurde er bei 100° C für 90 Sekunden getrocknet, um das Lösungsmittel verdampfen zu lassen. Für die Strukturierung wurde der Fotolack im Mask-Aligner MA 56 für 10 Sekunden durch die entsprechende Fotomaske belichtet und anschließend mit dem Entwickler ma-D 331 für 35 Sekunden entwickelt, mit Wasser abgespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

Im Rahmen dieser Arbeit sind für die Erstellung von mikrostrukturierten Elektroden drei verschiedene Fotolithografiemasken erstellt worden. Die Masken tragen die Bezeichnungen CK\_20080520\_005 (Maske CK 1), CK\_20091207\_017 (Maske CK 2) und CK\_20100526\_022 (Maske CK 3). Die in Klammern angegeben Abkürzungen werden im Folgenden als Synonym verwendet.

Die Maske CK 1 ist für die Belichtung eines 2 Zoll Wafers geeignet und besitzt 12 Transistorstrukturen, bei denen es sich um Wiederholungen von 4 unterschiedlichen Strukturen handelt. In Abbildung 32 ist auf der linken Seite eine Transistorstruktur der Maske CK 1 abgebildet. In der Mitte ist in grün die Interdigitalstruktur der Source- und Drain-Elektroden mit einem Abstand von 40 µm zueinander zu sehen. Des Weiteren sind neben den 40 µm noch Transistorstrukturen mit Elektrodenabständen von 20 µm, 10 µm und 5 µm vorhanden. Die Elektroden greifen wie Finger ineinander und sind links und rechts jeweils miteinander verbunden (hellgrün). Oben und unten sind Kontaktflächen zur Kontaktierung der Source-, bzw. Drain-Elektroden angebracht.

Durch die große Anzahl von sich überlappenden Fingern, sind mit der Maske CK 1 große Länge-zu-Weiten-Verhältnisse realisiert. Dies ermöglicht eine große Sensitivität für gering oder schlecht leitende Halbleitermaterialien. Jedoch führen die zusammenhängenden Kontaktflächen der einzelnen Elektrodenstrukturen auf dem gesamten Wafer zu Schwierigkeiten beim Vereinzeln der Strukturen mit Hilfe des Glasschneiders (siehe Abbildung 94 in Anhang C). Ein genaues Schneiden bzw. Brechen der Strukturen konnte nie präzise genug durchgeführt werden, wodurch es zu einer hohen Anzahl von defekten bzw. zerbrochenen Strukturen kam.

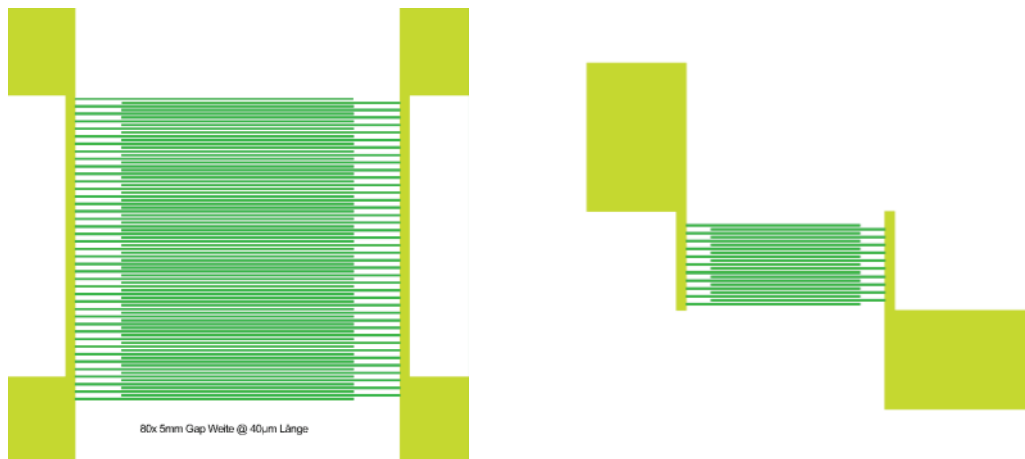


Abbildung 32: (links) Transistorstruktur der Maske CK 1 mit einer Kanallänge von 40  $\mu\text{m}$  und einer Substratgröße von 10 x 10 mm. (rechts) Transistorstruktur der Maske CK 2 bzw. CK 3 mit einer Kanallänge von 40  $\mu\text{m}$  und einer Substratgröße von 10 x 12 mm.

Um die Ausbeute beim Vereinzeln der Strukturen zu erhöhen und dadurch Substrate mit weniger bzw. keinen Defekten zu erhalten, wurde in Zusammenarbeit mit Dominik Klaus im Rahmen dessen Studienabschlussarbeit [101] eine weitere Fotolithografiemaske erstellt. In Maske CK 2 sind zusätzlich Schnittmarken zum Vereinzeln der Transistorstrukturen hinzugekommen. Die Kontaktflächen sind nun deutlich separiert und es existiert genügend Platz entlang der Schnittmarken, um gewisse Abweichungen beim Vereinzeln der Substrate zu ermöglichen (siehe Abbildung 33 und Abbildung 94 in Anhang C). Die Aspektverhältnisse der einzelnen Strukturen haben sich zur Maske CK 1 verändert, jedoch sind die Elektrodenabstände dabei gleich geblieben (siehe Tabelle 10 in Anhang C). Nach wie vor sind 4 unterschiedliche Strukturen auf der Maske vorhanden, welche sich jeweils 3-mal wiederholen und wodurch sich 12 Transistorstrukturen auf der Maske befinden.

Im Rahmen der Diplomarbeit von Jan Hartel und der Masterarbeit von Steffen Heuser wurden Prozessierungen auf unterschiedlichen Substraten, vor allem Polymersubstraten, vorgenommen. Ziel war es, Oberflächenmodifikationen für das Wachstum des organischen Halbleiters vorzunehmen und das Gate-Dielektrikum durch Polymere zu ersetzen, um einen voll organischen und flexiblen Transistor zu entwickeln. Da nicht alle Fotolacke für die Strukturierung auf Polymeren geeignet sind, wurde mit CK 3 eine invertierte Fotolithografiemaske von CK 2 erstellt, um sowohl positiv als auch Negativlack für den Lift-Off Prozess sowie einen Ätzprozess mit den gleichen Strukturen verwenden zu können. Die Maske CK 3 stellt daher nur eine invertierte Maske zur Maske CK 2 dar.

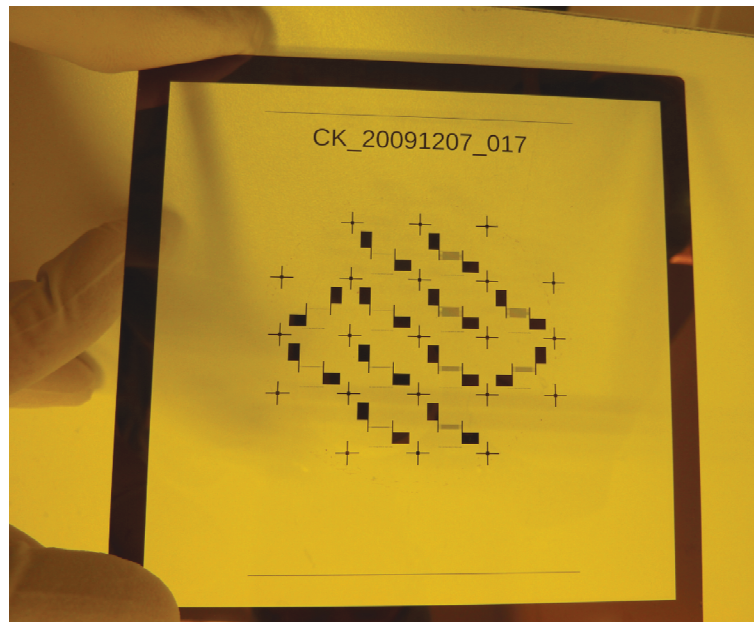


Abbildung 33: Foto der Fotolithographiemaske CK\_20091207\_017 (Maske CK 2).

In Abbildung 34 ist ein unbehandelter 2 Zoll Wafer vor und nach der Strukturierung sowie Beschichtung mit einem 50 nm dicken Goldfilm abgebildet. Eine vereinzelte 40  $\mu\text{m}$  Elektrodenstruktur nach dem Lift-Off Prozess ist in Abbildung 35 zu sehen.

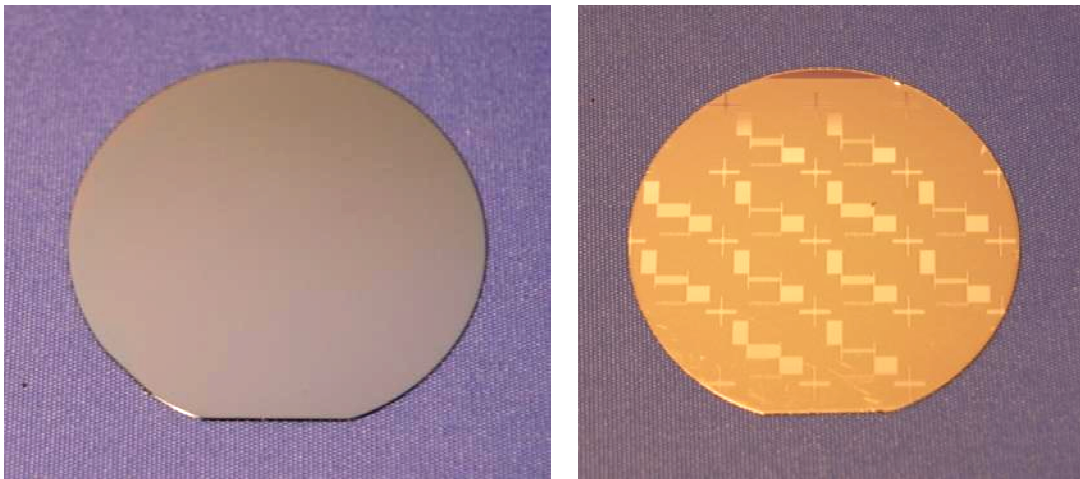


Abbildung 34: Abbildung eines unbehandelten 2 Zoll Wafers (links) und eines strukturierten Wafers mit Maske CK 3 vor dem Lift-Off Prozess mit einem 50 nm dicken Goldfilm.

Eine Übersicht der Fotomasken CK1, CK2 und CK2 sowie eine detaillierte Prozessbeschreibung für die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Substrate befindet sich im Anhang.

### 3.1.2. Metallfilmabscheidung für die Strukturierung der Elektroden

Die Abscheidung der Metalle für die im vorherigen Abschnitt beschriebene fotolithographische Strukturierung fand mit zwei unterschiedlichen Anlagen statt. Beide Anlagen zählen zu den in Kapitel 2.4.3 beschriebenen Hochvakuumbeschichtungsverfahren zur Herstellung von metallischen Dünnschichten.

Die erste Anlage ist eine Z400 Sputteranlage der Firma Leybold Heraeus, mit welcher die in dieser Arbeit verwendeten Silber- und Goldelektroden präpariert wurden. Hierbei kommt die Methode der Kathodenzerstäubung zum Einsatz. Als Prozessgas wird in der Anlage Argon verwendet. Für die Abscheidung wurden die mit Fotolack strukturierten Substrate in den Rezipienten eingeschleust. Bei einem Potential von 1,5 kV Wechselspannung wird dabei je nach Kathodenwahl bei einer Dauer von 4 Minuten 50 nm Gold, respektive 100 nm Silber abgeschieden. Über die Dauer der Abscheidung kann somit die Schichtdicke variiert werden. Anschließend konnten die beschichteten Substrate wieder ausgeschleust werden. Ein 2 Zoll Wafer mit strukturiertem Fotolack und einem 50 nm dicken Goldfilm ist in Abbildung 34 zu sehen. Eine genaue Beschreibung der Bedienung und Funktionsweise der Z400 Sputteranlage ist in [102] aufgeführt.

Für die Herstellung von Elektroden aus Aluminium wurde in Zusammenarbeit mit Dominik Klaus im Rahmen seiner Masterarbeit ein Univex 300 Elektronenstrahlverdampfer der Firma Leybold Heraeus wieder in Betrieb genommen. Hierbei wird das zu verdampfende Material durch Beschuss mit einem Elektronenstrahl unter Vakuumbedingungen bis zur Verdampfungstemperatur aufgeheizt. Das zu beschichtende Substrat wird kopfüber über der Quelle in der Kammer montiert und somit ein Beschichten des Substrates ermöglicht. Eine genaue Beschreibung der Anlage und eine Bedienungsanleitung ist in der Abschlussarbeit von Dominik Klaus in [101] zu finden.

Als letzter Arbeitsschritt zur Herstellung der Elektrodenstrukturen verbleibt der Lift-Off Prozess. Dieser wird direkt vor dem Einbauen und Kontaktieren der Substrate im Probenhalter durchgeführt. Eine vereinzelte Struktur nach dem Lift-Off Prozess mit 50 nm dicken Elektroden und einem Elektrodenabstand von 40  $\mu\text{m}$  ist in Abbildung 35 abgebildet.

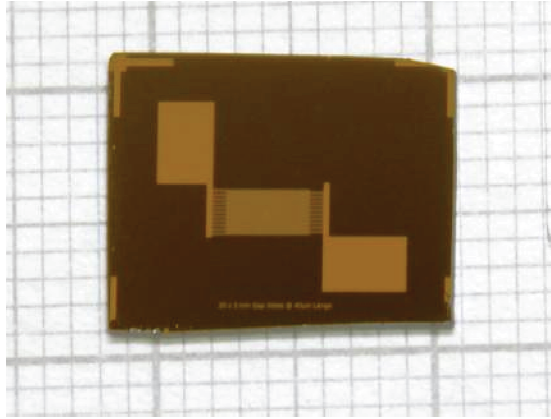


Abbildung 35: Feldeffekttransistor Substrat mit Gold Kontaktstruktur und einem Elektrodenabstand von 40  $\mu\text{m}$  nach dem Vereinzeln des Wafers und nach dem Lift-Off Prozess.

### 3.1.3. Präparation organischer Dünnschichten mittels PVD

Nach der Herstellung der metallischen Kontaktstrukturen mittels Fotolithografie werden die Wafer mit den unterschiedlichen Substraten und Elektrodenabständen vereinzelt. Dazu wurde mit Hilfe eines Glasschneiders der Wafer entlang der Schnittmarken angeritzt und dann mit leichtem Druck über eine Kante gebrochen. Hierdurch konnten alle 12 Strukturen eines Wafers vereinzelt werden. Kurz vor dem Einbauen und der elektrischen Kontaktierung im Probenhalter, wurde auf den Substraten von oben die Siliziumdioxidschicht mit Hilfe eines Diamantstiftes punktförmig entfernt. Dies dient zur Kontaktierung des darunterliegenden Siliziums, welches als Gate-Kontakt im Transistoraufbau dient. Danach wurden die Substrate mit Aceton und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt, gleichzeitig der Lift-Off durchgeführt und anschließend mit Stickstoff in der Flowbox trockengeblasen und in einer Petrischale zwischengelagert. Die fertigen Substrate sind vor dem Einbauen optisch unter einem Lichtmikroskop auf Defekte kontrolliert worden.

Für die elektrische Kontaktierung wurden zwei Federpins aus Gold auf die strukturierten Kontaktflächen der beiden Source-, Drain-Kontakte aufgesetzt und fixiert. Ein weiterer Federpin für den Gate-Kontakt wurde an der von Siliziumdioxid freigelegten Stelle auf das Silizium aufgesetzt. Die Kontakte sind über den Probenhalter und durch eine elektrische Vakuumdurchführung mit den Messgeräten verbunden. Der hierfür verwendete Probenhalter wurde bereits während der Diplomarbeit konzipiert [102]. Für die Variation der Substrattemperatur wurde jedoch eine Modifikation durchgeführt. Ein Kupferhalter mit integrierten Platinheizern (Hieraus Platin-Mikroheizer) wurde auf den Substrathalter montiert und wird durch einen Quersteg mit Hilfe von zwei Schrauben direkt hinter dem Substrat festgeklemmt. Die Platinheizer sind vorne über die Stirnseite des Probenhalters durch kleine Schlitz in Kupferbleche eingesteckt. Des Weiteren wurde ein Platinwiderstand (Pt 100) für die Temperaturmessung am Kupfer angebracht.



Dieser wird zur Temperaturkontrolle benötigt und befindet sich unter dem Quersteg im direkten Kontakt zum Kupferblech. Das Substrat wird wie in Abbildung 36 zu sehen auf das Kupferblech montiert und über die fixierten Federpins festgehalten.

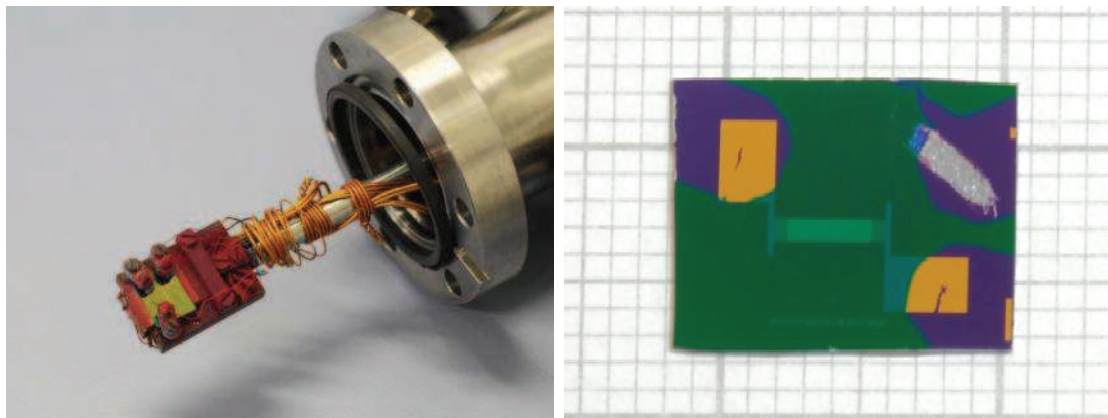


Abbildung 36: Abbildung des Probenhalters für die Kontaktierung der Transistorstrukturen incl. Substratheizung (links). Zu sehen sind die drei Federpins für die Kontaktierung von Source-, Drain und Gate-Elektrode. Das Substrat liegt auf einem dünnen Kupferblech, in welches auf der Stirnseite des Probenhalters drei Platinheizer eingesetzt sind. Im rechten Bild ist ein mit 50 nm  $F_{16}PcCu$  bedampftes Substrat mit einem Elektrodenabstand von 20 µm zu sehen.

Nach dem Einbauen des Substrates wurde der Probenhalter in die Vakuumkammer eingebaut und die elektrische Kontaktierung vorgenommen. Für das Erreichen des Prozessdruckes wurde die Vakuumanlage nach dem Einbauen des Substrates über Nacht für ca. 10 - 15 Stunden abgepumpt, um das benötigte Hochvakuum zu erreichen. Die Kammer besitzt hierfür eine Turbomolekular Vakuumpumpe (TMU 065 von der Firma Pfeiffer Vacuum), welche mit einer Scroll Vorpumpe (SH-110 der Firma Varian vacuum technologies) ausgestattet ist. Das System ermöglicht es, die Vakuumkammer bis auf einen Druck unter  $10^{-7}$  mbar zu evakuieren. Der Druck wurde dabei mit einem Compact Full Range Gauge PKR 250 von Balzer gemessen. Der Prozessdruck der Vakuumanlage lag bei allen Abscheidungen bei  $< 5 \cdot 10^{-7}$  mbar. Der Druck steigt zu Beginn des Verdampfens der organischen Moleküle auf  $< 1 \cdot 10^{-5}$  mbar an, sinkt aber im Verlauf des Abscheidens wieder auf unter  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar ab.

Der Probenhalter ist, wie in Abbildung 36 zu erkennen, drehbar gelagert und kann mit Hilfe einer Vakuumdrehdurchführung rotiert werden. Hierdurch kann das Substrat durch eine Drehung um  $180^\circ$  in den Molekülstrahl hinein oder zum Stoppen des Aufdampfprozesses herausgedreht werden.

Die Aufdampfrate wurde bei allen Proben für den besseren Vergleich weitestgehend konstant gehalten. Falls nicht anders angegeben, wurde eine Aufdampfrate von 0,5 nm pro Minute

eingeregelt. Als Verdampfungsquelle diente ein Bornitrid Tiegel (Firma Kurt J. Lesker), in den die organischen Moleküle, welche in Pulverform vorlagen, eingefüllt und dieser mit einer Widerstandsheizung geheizt wurde. Ein HP 6621 Netzteil diente dabei als regelbare und programmierbare Stromquelle.

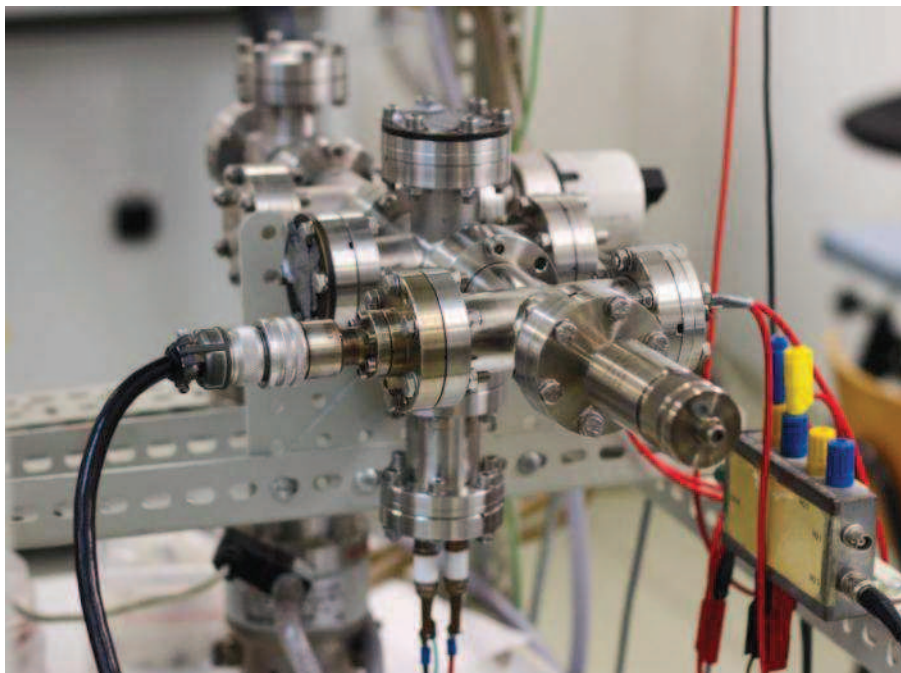


Abbildung 37: Abbildung der Vakuummkammer für die Herstellung der organischen Feldeffekttransistoren. In der unteren Bildmitte befindet sich die Verdampfungsquelle mit ihren zwei elektrischen Zuleitungen. Im Hintergrund ist die Pumpe der Vakuummkammer zu erkennen. Vorne in der Mitte befindet sich der Probenhalter mit der Drehdurchführung für die Rotation des Substrates. Links und rechts des Probenhalters sind die Zuleitungen für die elektrischen Verbindungen zur Probe zu sehen (schwarzes und rotes Kabel).

Mit Hilfe eines Schwingquarzes (Sunny 30, 04-15 (K)) und dessen Frequenzänderung wurde die Schichtdicke während des Aufdampfprozesses ermittelt. Die Resonanzfrequenz wurde dabei mit einem Frequenzzähler (HP 53131 A) ausgelesen und an die Steuerungssoftware weitergegeben. Ein Keithley 2000 Multimeter mit integriertem 10fach Kanalmultiplexer diente zum Lesen der Quellentemperatur, des Druckes in der Vakuummkammer und des Platinwiderstandes zur Ermittlung der Substrattemperatur. Alle Werte werden über den GPIB Bus, wie auch von den anderen Messgeräten, an die Steuerungssoftware übermittelt.

Zur Heizung des Substrates wurde eine regelbare Stromquelle (PN 300 von Grundig) verwendet. Hierdurch konnten unterschiedliche Substrattemperaturen von Raumtemperatur (RT) bis zu 300° C realisiert werden. Üblicherweise wurden Experimente bei Substrattemperaturen von RT bis 120° C durchgeführt. Jedoch ist die Substrattemperatur, welche in dieser Arbeit als Raum-



temperatur bezeichnet wird, nicht mit der tatsächlichen Umgebungstemperatur zu vergleichen. Durch das Abscheiden eines organischen Halbleiterfilms kommt es zu einer Erhöhung der Substrattemperatur. Die organischen Moleküle werden bei ca. 300° C verdampft. Dadurch findet ein Wärmeübertrag auf das Substrat statt, auf dem die Moleküle wieder kondensieren. Außerdem erwärmt auch die von der Quelle ausgehende Wärmestrahlung das Substrat (siehe Abbildung 38). Die Substrattemperatur steigt während der Abscheidung dadurch auf 40 bis 45° C an. Die resultierende Endtemperatur schwankt dabei etwas in Abhängigkeit von der Tiegeltemperatur, des Vakuums und der Dauer der Abscheidung.

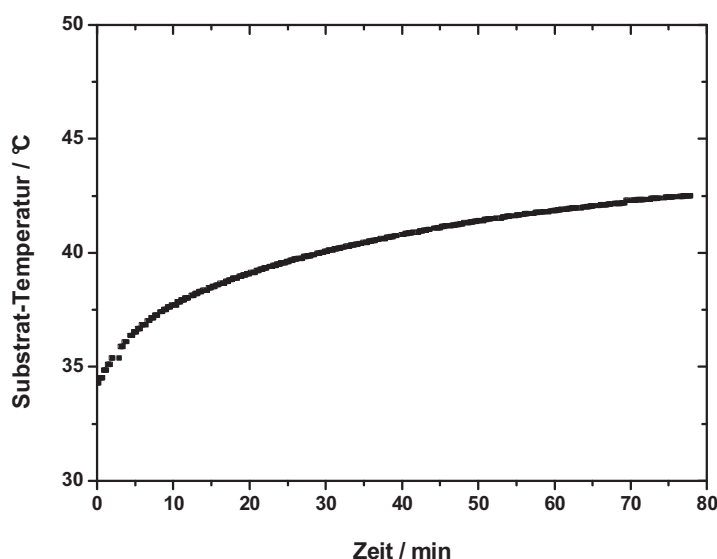


Abbildung 38: Erhöhung der Substrattemperatur durch Abscheiden eines organischen Halbleiterfilms.

Stabilitätsmessungen der Transistoren fanden sowohl unter Hochvakuumbedingungen als auch unter Umgebungsdruck in synthetischer Luft statt. Dafür wurde die Vakuumkammer nach dem Aufbringen des organischen Dünnsfilms mit synthetischer Luft (Air Liquide) bis auf Normaldruck belüftet. Die organischen Dünnsfilme sind für die Vermessung weiterhin in der Vakuumkammer verblieben. Umgebungseinflüsse und im Speziellen der Einfluss von Licht während der Messung konnten so ausgeschlossen werden.

Die Steuerung der Anlage, Aufnahme aller Messwerte, Regelung der Parameter und eine Teilauswertung der Messergebnisse findet mit der dafür geschriebenen LabView Steuerungssoftware statt, welche im nachfolgenden Kapitel beschrieben wird.

### 3.2. Messwertaufnahme und Messung der Transistorkennlinien

Zur Steuerung der Aufdampfanlage und zur vereinfachten Messwertauswertung wurde eine Software unter Verwendung der visuellen Programmierumgebung LabView von National Instruments geschrieben. Die Programmierumgebung ermöglicht eine einfache Ansteuerung der im Labor befindlichen Geräte. Es kann dabei meist auf von den Geräteherstellern bereitgestellte Softwaremodule zur Ansteuerung zurückgegriffen werden.

Schon während der Diplomarbeit wurde begonnen, eine Software zur Steuerung der organischen Verdampfungsanlage zu entwickeln [102]. Im Folgenden soll nur noch auf Veränderungen der Software eingegangen werden.

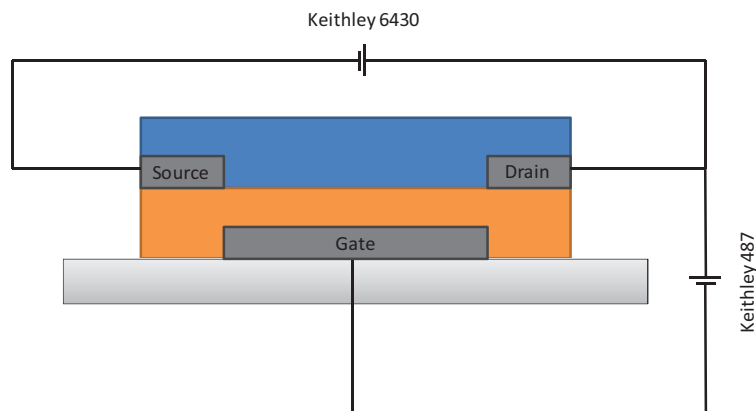


Abbildung 39: Skizze der Schaltung zur Vermessung eines Dünnschichttransistors innerhalb der Vakuumkammer.

Für die Messung der Leitfähigkeit und der Transistorkennlinien während des Abscheidens des organischen Halbleiters sowie für stationäre Messungen wurden ein digitales Multimeter (6430 Sub-Femtoamp Remote SourceMeter der Firma Keithley) und ein weiteres Multimeter (487 Picoamperemeter der Firma Keithley) eingesetzt. Dabei wurde mit dem Keithley 6430 die Source-Drain-Spannung angelegt und der resultierende Strom daraus gemessen (siehe Abbildung 39). Mit dem Keithley 6430 ist es möglich, bis zu Atoampere kleine Ströme zu messen. Realistisch konnten an dem hier verwendeten Aufbau aber nur zuverlässig Ströme bis Nanoampere aufgelöst werden. Die Messung von kleineren Strömen konnte aufgrund des zu hohen Rauschens durch fehlende Abschirmung der Anlage nicht realisiert werden. Dies war aber im Rahmen der hier beschriebenen Experimente nicht notwendig. Mit Hilfe des Keithley 487 wurde die Gate-Spannung angelegt und der Gate-Strom gemessen, welcher idealerweise Null ist, wenn die Gate-Isolationsschicht keine Defekte aufweist. Der Gate-Strom befand sich, falls nicht

anders angegeben, bei allen Messungen am Auflösungslimit des Messgerätes und war kleiner als  $10^{-9}$  A. Er ist daher zu vernachlässigen.

### 3.2.1. Software zur elektronischen Messwertaufnahme

Zur Ansteuerung der Anlage, der Kontrolle der Prozessparameter und der Steuerung der Geräte wurde das LabView Programm "FilmGrowth" geschrieben. In Abbildung 40 ist das Hauptfenster "Aufdampfen" für die Kontrolle der Anlagenparameter zu sehen. Hier werden alle wichtigen Daten der Messgeräte während der Probenpräparation dargestellt. Dies ermöglicht die Kontrolle der Schichtdicke und der Aufdampfrate, der Temperatur der Quelle und des Substrates sowie des Druckes in der Vakuumkammer. Alle Messwerte werden von der Software über den GPIB Bus bei den Messgeräten angefordert und graphisch oder numerisch auf dem Bildschirm dargestellt. Weiterhin wird die Steuerung des Netzteils für die Tiegelheizung zur Regelung der Aufdampfrate ermöglicht. In einem definierbaren Intervall (meistens 10 Sekunden) werden Leitfähigkeitsmessungen an der Probe durchgeführt. Dabei wird der Strom zwischen den Source-, Drain-Elektroden bei einer zuvor definierten Spannung (meistens 10 Volt) gemessen. Schichtdickenabhängige Leitwertmessungen an den organischen Dünnschichten konnten so während der Präparation der Filme durchgeführt werden. Alle Messwerte, berechnete Daten und Regelparameter werden automatisch in einer Datei gespeichert.

Darüber hinaus ermöglicht ein weiteres Modul der Software die Messung von Transistorkennlinien während des Aufdampfprozesses. Eine wesentliche Rolle spielt hierbei die Geschwindigkeit der Messwertaufnahme des Messgerätes Keithley 6430, welches den Drain-Strom misst und die Source-Spannung anlegt. Es können dabei ganze Kennlinienfelder, die Variation der Gate-Spannung und der Source-Drain-Spannung innerhalb von 20 - 30 Sekunden aufgenommen werden, wie sie im Kapitel 4 gezeigt sind. Durch diesen schnellen Prozess kann bei einer Aufdampfrate von 0,5 nm/min von einer nahezu konstanten Schichtdicke während der Messung ausgegangen werden. Die Software führt automatisch nach einer definierbaren Schichtdicke (meistens alle 1 nm) die Messung eines Transistorkennlinienfeldes durch und speichert die Daten automatisch in einer Datei ab.

Dies war Voraussetzung für die in dieser Arbeit geplanten speziellen in-situ Messungen an organischen Halbleitern und die Berechnung der filmdickenabhängigen Transistorkenngrößen.

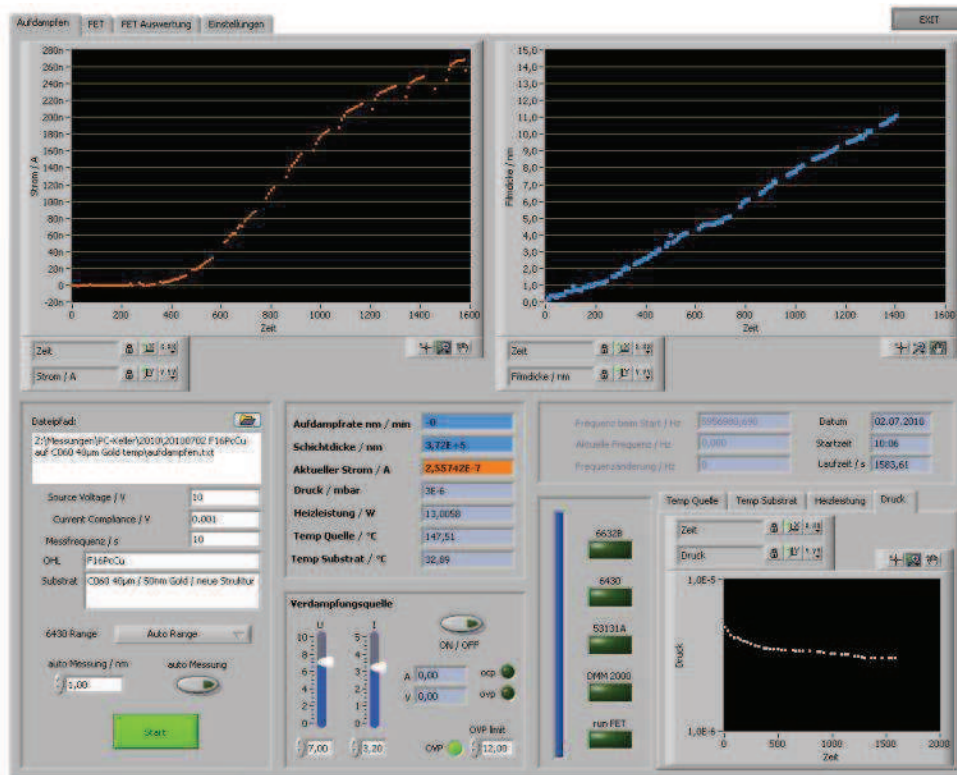


Abbildung 40: Screenshot der Software "FilmGrowth" zur Kontrolle des Aufdampfprozesses und der schichtdickenabhängigen Leitfähigkeitsmessungen sowie der schichtdickenabhängigen Transistormessungen. Im linken unteren Teil der Abbildung befinden sich die Eingabemasken. Oben links wird der Strom zwischen Source und Drain und oben rechts die Schichtdicke über die Zeit angezeigt. Rechts unten befinden sich Anzeigen für Anlagenparameter, die Substrattemperatur und den Kammerdruck.

### 3.2.2. Berechnung der Transistorkenngrößen

Um die Auswertung der Transistormessungen und die Berechnung der Transistorkenngrößen zu vereinfachen und eine direkte Vergleichbarkeit herzustellen, wurde die Auswertung mittels einer dafür eigens geschriebenen Software durchgeführt. Die Software wurde mit LabView erstellt. Mit ihr ist es möglich, eine simultane Auswertung kompletter Datensätze der nanometerweise erstellten Feldeffekttransistormessungen durchzuführen. Die Messungen werden hierzu in das Auswertungsprogramm "Fit FET.vi" eingelesen und die Kennzahlen automatisch berechnet und graphisch dargestellt. Die Software führt hierbei die Berechnung der Kennzahlen wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben durch. Des Weiteren werden die Daten für die Weiterverarbeitung und zur graphischen Darstellung automatisiert an das Programm Origin weitergegeben. In Abbildung 41 ist das Hauptfenster der Software dargestellt. Im oberen Teil befinden sich die Eingabemasken und darunter die Anzeigefelder für die Transistorkurven und die berechneten Kenngrößen.

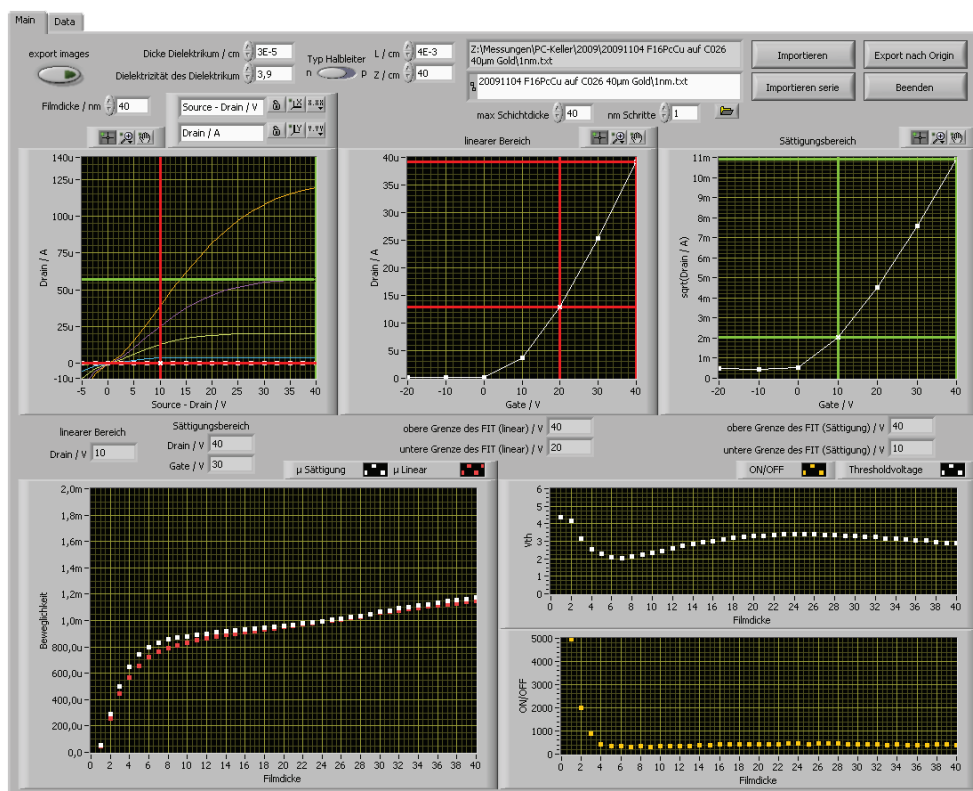


Abbildung 41: Screenshot der Software "Fit FET" zur Bestimmung der schichtdickenabhängigen Transistorkenngrößen. Im oberen Teil des Bildes befinden sich die Eingabemasken und darunter die Anzeigefelder für die Transistorkurven und die berechneten Kenngrößen.

### 3.3. Oberflächenanalyse mittels Rasterkraftmikroskopie

Die Oberflächenanalyse der organischen Dünnschichten erfolgte an Luft mit einem Rasterkraftmikroskop SmartSPM 1000 der Firma AIST-NT. Die Datenaufnahme fand durch die mitgelieferte Software des Mikroskops statt. Das SmartSPM 1000 Mikroskop arbeitet im Scaning Probe Modus. Dabei wird der Probenhalter mit der Probe durch Piezomotoren bewegt und dadurch die Oberfläche abgerastert. Der Cantilever bleibt dabei an einer festen Position. Falls nicht anders angegeben wurden die Messungen mit Cantilevern N1A von Phoenix Nanotechnologies durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben wurden zuvor mit Hilfe von Scotch Tape auf dem Probenhalter fixiert und in die dafür vorgesehene Halterung eingesetzt. Die Mikroskopeinheit wurde für eine bessere Schall- und Vibrationsisolierung in einer schallisierenden Kiste an Gummiseilen aufgehängt (siehe Abbildung 42).

Die Messungen wurden im "AC mode" des Mikroskops, in einem Tapping Mode, bei einer Schwingungsamplitude von 5 nm bis 20 nm durchgeführt. Messungen bei höherer Amplitude führen zu einer Umschaltung in den Semicontact Mode.



Abbildung 42: Abbildung des Rasterkraftmikroskops. Das Mikroskop ist schwingungsge-dämpft in einer schallisolierten Kammer aufgehängt. Links und rechts im Hintergrund sind die Gummiseile für die Vibrationsentkopplung zu sehen. Die Kamera für die Positions-kontrolle der Spitze wird von oben über ein Stativ gehalten.

Die Auswertung der aufgenommenen Messungen erfolgte mit dem Freeware Programm Gwyddion [103]. Mit diesem Programm ist es u.a. möglich Höhenprofile, Oberflächenrauigkeiten und Größenverteilungen von mit dem AFM aufgenommenen Bildern zu bestimmen.

### **3.4. Oberflächenanalyse mittels optischem konfokalen Mikroskop**

Die Aufnahme von lichtmikroskopischen Bildern erfolgte mit einem optischen konfokalen Lasermikroskop (Keyence VK-9700K) und der dazugehörigen Auswertesoftware (VK Analyzer). Für die Aufnahme des Farbbildes steht eine optische Vergrößerung von 10-, 20-, 50-, 150-fach zur Verfügung. Dieses kann mit einem gerasterten Bild eines violetten Halbleiterlasers mit einer Wellenlänge von 408 nm überlagert werden. Durch das Abrastern der Probe und die kofokale Mikroskopie steht laut Spezifikation des Lasermikroskops eine Auflösung in der Höhenmessung von 0,02  $\mu\text{m}$  und im lateralen Bereich eine Auflösung von 0,02  $\mu\text{m}$  zur Verfügung. Dies ist jedoch abhängig von der Beschaffenheit der Probe. Besonders bei transparenten Strukturen tauchen Probleme in der Höhenmessung auf. In Abbildung 43 ist das konfokale Lasermikroskop Keyence VK-9700K zu sehen.





Abbildung 43: Abbildung des konfokalen Lasermikroskops der Firma Keyence vom Typ VK-9700K.

### 3.5. Optische Spektroskopie

Optische Absorptionsspektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit sowohl in-situ schichtdickenabhängig an organischen Dünnschichten während ihrer Präparation durchgeführt, als auch ex-situ an einzelnen Dünnschichten und Lösungen.

Die in-situ Messungen für die schichtdickenabhängigen Absorptionsspektren fanden in einer Hochvakuumkammer (siehe Abbildung 44), ähnlich zu der bereits in Kapitel 3.1.3 beschriebenen, statt. Das Substrat, welches transparent sein muss, wird in den (siehe Abbildung 45) U-förmigen Probenhalter eingebaut. Dieser ist mit einer Vakuum-Drehdurchführung verbunden und kann dadurch frei gedreht werden.

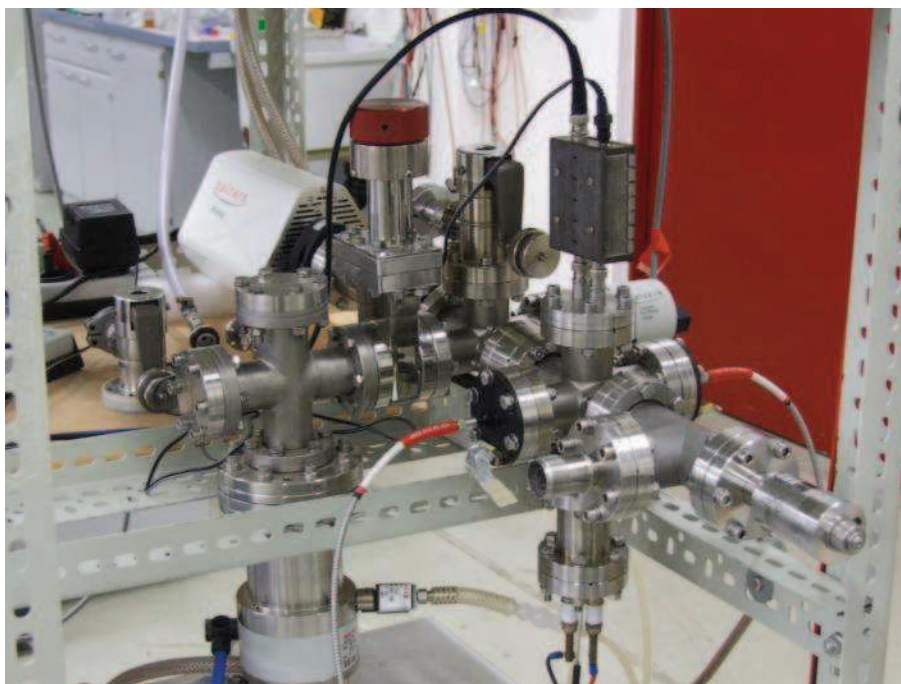


Abbildung 44: Abbildung der Aufdampfanlage mit angeschlossenem UV/vis Spektrometer. Lichtleiterkabel mit roten Enden sind horizontal am Probenhalter angeschlossen. Die Verdampfungsquelle befindet sich dazu im Rechenwinkel unterhalb der Probe. Mittels Drehdurchführung kann die Probe senkrecht zum Lichtstrahl oder wenn um  $90^\circ$  gedreht in den Molekülstrahl eingebracht werden.

Präpariert wurden die organischen Dünnschichten mit einer Aufdampfrate von 0,1 - 0,2 nm/min, bei einem Basisdruck von  $< 10^{-6}$  mbar. Die Substrattemperatur lag zu Beginn des Aufdampfvorganges bei Raumtemperatur. Um die Transmissionsmessungen durchzuführen, wurde die Probe nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke um  $90^\circ$  aus dem Molekülstrahl gedreht und dadurch in den Strahlengang des Spektrometers eingebracht. Bei kleinen Schichtdicken wurden mit einem Intervall von 0,25 nm Spektren aufgenommen, das Intervall wurde dann schrittweise von 0,25 nm auf 1 nm bis auf 5 nm für Schichtdicken größer 20 nm erhöht.

Die Transmissionsmessungen wurden mit einem UV/vis Spektrometersystem auf Diodenarraybasis der Firma Tec5 durchgeführt. Das Spektrometer besteht aus zwei Einheiten, der LOE-USB Einheit, welche die Steuerung der Sensorbaugruppe, die Spektraldatenerfassung und die Übertragung zur Software übernimmt, sowie aus der UV/vis Halogen-Lampeneinheit LS-CH. Das Spektrometer kann einen Spektralbereich von 310 nm bis 1100 nm aufnehmen. In der Software findet eine Umrechnung der Transmissionsspektren unter Berücksichtigung einer Referenzmessung in Absorptionsspektren statt. Die Daten können aus der Software in Text-Files abgespeichert werden.

Die schichtdickenabhängigen Absorptionsmessungen fanden, falls nicht anders angegeben, auf Glassubstraten Corning 1737 statt.



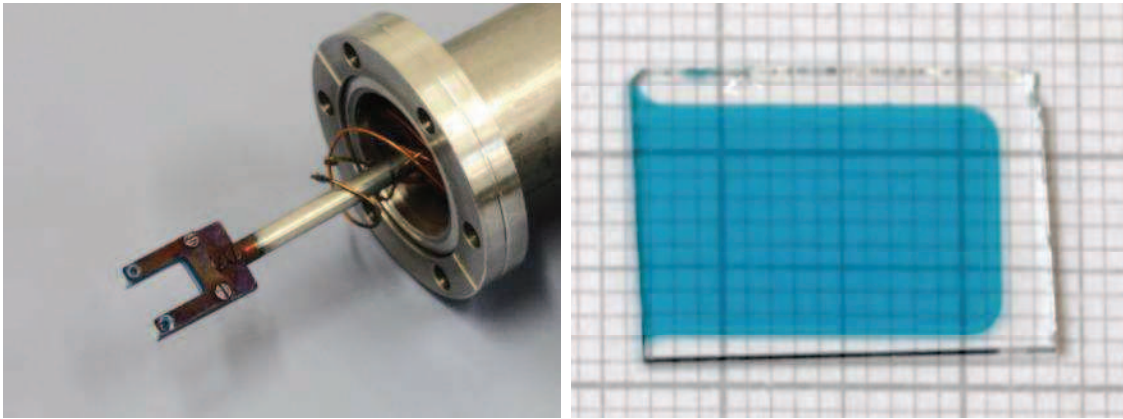


Abbildung 45: Abbildung des Probenhaltes für die optischen Absorptionsmessungen (links) und ein mit 50 nm  $F_{16}PcCu$  bedampften Glassubstrats (rechts). Das Substrat kann mittels Drehdurchführung am Probenhalter um  $90^\circ$  gedreht werden.

Mit dem gleichen Spektrometer wurden auch ex-situ Messungen an dünnen organischen Filmen durchgeführt. Dazu wurde die zu untersuchende Probe in den Strahlengang des Spektrometers gestellt. Hierfür wurden die Lichtleiter (siehe Abbildung 44) in eine Halterung geschraubt, welche es ermöglicht, zwischen den Lichtleitern eine Probe zu platzieren. Auf die gleiche Weise wie für Dünnsfilme, konnte auch eine Küvette mit einer verdünnten Lösung von organischen Molekülen in den Strahlengang gestellt werden. Dies ermöglichte Lösungsmittelspektren sowie Dünnsfilmspektren ex-situ aufzunehmen.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die in Kapitel 3 vorgestellten Substrate, die mikrostrukturierten Elektroden, die programmierte Software und die Modifikationen des experimentellen Aufbaus auf ihre Funktion hin überprüft. Als Referenz dient dabei das bereits in der Literatur viel beschriebene Pentacen. Danach wird auf das n-leitende organische Halbleitermaterial  $F_{16}PcCu$  eingegangen. Es werden schichtdickenabhängige Transistorkenngrößen und die tatsächlich benötigte Halbleiterschichtdicke diskutiert sowie die Stabilität der Transistoren an Luft. Weiterhin wird der Einfluss der Morphologie und der Struktur des Halbleiterfilms untersucht. Außerdem wird auf das Kontaktverhalten und die Beschreibung von Injektionsbarrieren in den Metall-Halbleiter-Grenzflächen eingegangen. Abschließend werden Modelle für flexible und transparente Transistoren, ihre Funktion und Herstellung vorgestellt und die in Zusammenarbeit mit Jan Hartel im Rahmen seiner Diplomarbeit und mit Steffen Heuser im Rahmen seiner Masterthesis gewonnenen Ergebnisse diskutiert.

### 4.1. Organische Feldeffekttransistoren

In diesem Kapitel werden organische Feldeffekttransistoren aus p-leitendem Pentacen und n-leitendem  $F_{16}PcCu$  auf Si-Substraten und mit Goldelektroden untersucht. Dabei liegt während der Präparation der organischen Filme kein elektrisches Feld zwischen den Elektroden an.

#### 4.1.1. Pentacen als Halbleitermaterial in organischen Feldeffekttransistoren

Transistoren mit Pentacen als organischem Lochleiter wurden bei Raumtemperatur unter Hochvakuumbedingungen ( $< 10^{-6}$  mbar) präpariert. Die Abscheidung des organischen Halbleiterfilms fand mit einer Rate von 0,5 nm/min statt. Das Wachstum von Pentacen auf  $SiO_2$  kann durch ein Stranski-Krastanov Wachstum beschrieben werden (siehe Kapitel 2.1.4). Zu Beginn der Abscheidung diffundieren die Moleküle über die  $SiO_2$  Oberfläche. Wenn sich eine kritische Anzahl von Molekülen auf der Oberfläche befindet, beginnen diese Aggregate zu bilden. Aus diesen Keimen bilden sich größere Inseln mit der Dicke einer Monolage, deren Fläche in Folge der Abscheidung ständig anwächst. Nach der Ausbildung der ersten geschlossenen Monolage wachsen darauf weitere Monolagen. Die Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat dominiert dabei das Wachstum, bis die aufgewachsenen Lagen das Substrat vollständig abschirmen. Danach dominiert die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und es kommt zum Wachstum von Inseln. Es konnte gezeigt werden, dass nach dem Wachstum von 4 Monolagen die Oberflächenrauigkeit zunimmt und dadurch der Übergang zum Inselwachstum definiert werden kann [56] (vergleiche Abschnitt 2.1.4).

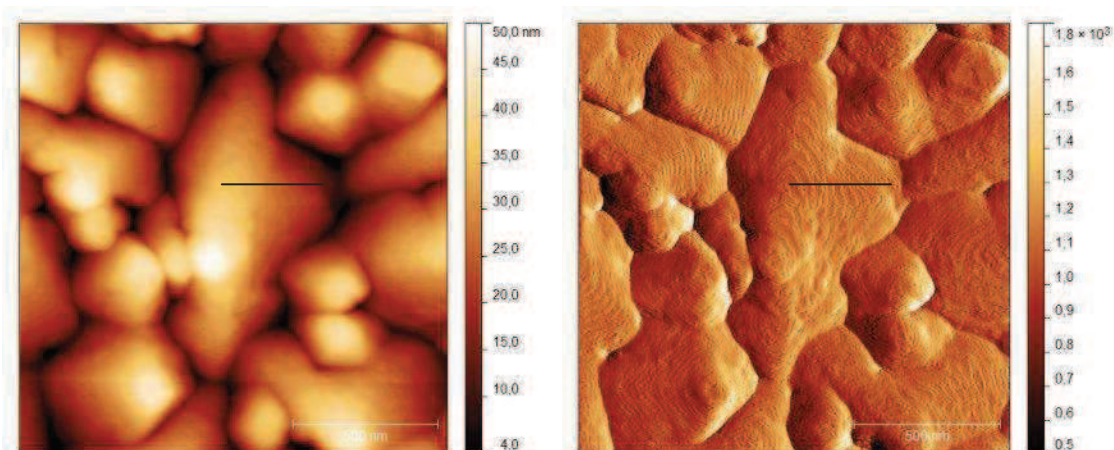


Abbildung 46: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme (AFM) eines 50 nm dicken Pentacen Films auf  $\text{SiO}_2$ . Links ist das Höhenbild und rechts das Amplitudenbild dargestellt. Es sind deutlich die terrassenförmigen Moleküllagen zu erkennen. Die schwarze Linie markiert jeweils den in Abbildung 47 gezeigten Linienscan. Die mittlere Stufenhöhe beträgt 1,78 nm, welches für aufrechtstehende Moleküle spricht.

In der Rasterkraftmikroskopische Aufnahme in Abbildung 46 (rechts) ist in der Amplitudendarstellung der Messung deutlich das Lagenwachstum mit terrassenförmigen Stufen zu sehen. Das Höhenprofil des Linienscans (in Abbildung 46 schwarze Linie) ist in Abbildung 47 abgebildet. Auf der rechten Seite sind dabei die Abstände der einzelnen markierten Stufen im Höhenprofil aufgeführt. Wenn man den letzten Punkt als statistischen Ausreißer betrachtet, ergibt sich aus den ersten acht Punkten eine mittlere Stufenhöhe von 1,78 nm. Dies entspricht in etwa einer Pentacen-Moleküllänge. Anhand von Röntgenbeugung wurde der Abstand der Moleküle in Dünnschichten zu 1,55 nm bestimmt [27], welches mit der hier gefundenen Stufenhöhe übereinstimmt. Im linken Bild der Abbildung 46 sind ca. 50 nm hohe Inseln aus Lagen von stehenden Molekülen zu erkennen. Der Film besitzt eine mittlere Filmdicke von 50 nm, dies lässt vermuten, dass sich unterhalb der Inseln noch weitere geschlossene Lagen aus Pentacenmolekülen befinden. Es kann also von einem Lagenwachstum gefolgt von Inselwachstum aus stehenden Pentacen-Molekülen auf  $\text{SiO}_2$  ausgegangen werden. Dies stimmt gut mit den Beobachtungen in der Literatur überein (siehe Abschnitt 2.1.4).

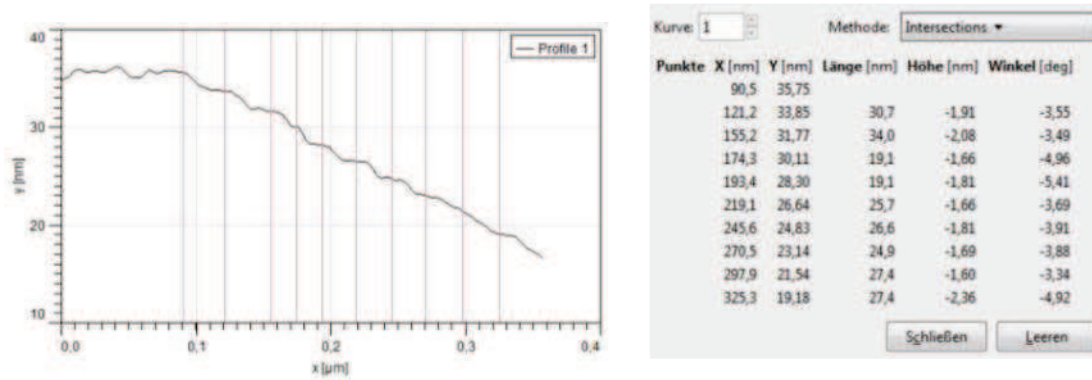


Abbildung 47: Auf der linken Seite ist das Höhenprofil (Profile 1) des Linienscans aus Abbildung 46 zu sehen. Rechts befinden sich die Informationen zu den im Höhenprofil markierten Punkte. Beides ist ein Ausschnitt aus der Analysesoftware Gwyddion.

In Abbildung 48 ist das Ausgangskennlinienfeld eines Transistors mit einem 80 nm dicken Pentacen-Film bei einem Source-Drain Elektrodenabstand von 40 µm und einem Elektrodenmaterial aus Gold abgebildet. Der Transistor zeigt wie erwartet ein p-leitendes Verhalten. Der Source-Drain Strom steigt sich für negative Gate-Potentiale an. Es werde positive Ladungsträger an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche angereichert und bilden dort einen leitfähigen Kanal. Bei einer festen Gate-Spannung steigt der Source-Drain Strom für kleine Source-Drain Spannungen steil an und geht für höhere Spannungen in eine Sättigung über. Es fällt dabei auf, dass der Strom für kleine Source-Drain Spannungen nicht wie erwartet linear ansteigt. Dieser nichtlineare Stromverlauf kann bedingt sein durch ein nicht ohmsches Kontaktverhalten zwischen Metall und Halbleiter, einer energetischen Injektionsbarriere für Ladungsträger (siehe Abschnitt 4.7). Die Austrittsarbeit von Gold liegt bei 5,1 eV und das Ionisationspotential von Pentacen bei 5,2 eV [88]. Jedoch können durch Grenzflächendipole die Energieniveaus verschoben werden. Daher ist es möglich, dass sich eine Injektionsbarriere für Ladungsträger trotz der vermeintlich energetisch übereinstimmenden Energieniveaus ausbildet [51]. Ursachen für die Entstehung von Grenzflächendipolen wurden in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Eine nähere Zuordnung für dieses Beispiel wurde hier aber nicht vorgenommen.

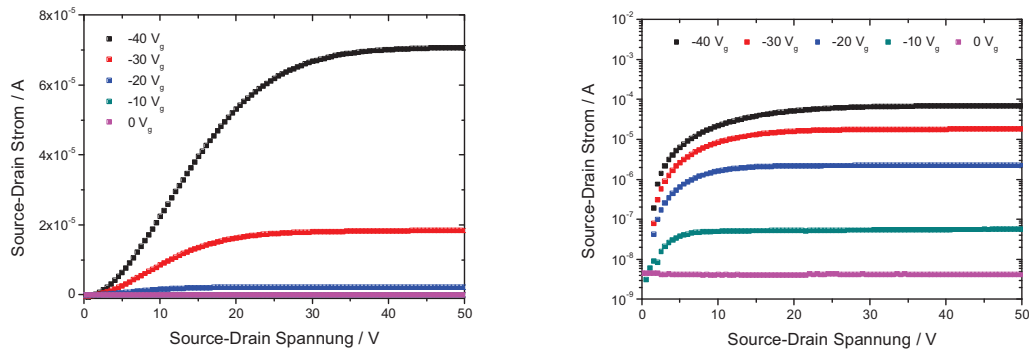


Abbildung 48: Ausgangskennlinie eines Transistors mit einem 80 nm dicken Pentacen-Film. Der Elektrodenabstand beträgt  $40 \mu\text{m}$  und das Elektrodenmaterial ist Gold. Die Ladungsträgerbeweglichkeit kann zu  $\mu = 0,012 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bestimmt werden sowie die Schwellspannung zu  $V_{th} = -14,5 \text{ V}$ . Es zeigt sich ein p-leitendes Verhalten des organischen Halbleiters; mit der Erhöhung des negativen Potentials steigt der Source-Drain Strom an.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit kann im Sättigungsbereich zu  $\mu = 0,012 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bestimmt werden. Die Schwellspannung beträgt dabei  $V_{th} = -14,5 \text{ V}$ . Diese Werte sind gut in die Literatur einzuordnen und werden von ihr bestätigt. In [28] sind unter ähnlichen Bedingungen auf Siliziumdioxid für Bottom-Kontakt Transistoren Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $\mu = 0,06 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , mit Goldelektroden und einem Source-Drain Elektrodenabstand von  $25 \mu\text{m}$ , berichtet worden. Der in der Literatur leicht höhere Wert für die Ladungsträgerbeweglichkeit kann durch unterschiedliche Injektionsbarrieren bedingt durch eine etwas abweichende Geometrie und etwaige unterschiedliche Vorbehandlungen erklärt werden. Aber auch dort werden nicht-ideale Stromverläufe diskutiert und auf Einflüsse von fotolithografischen Prozessen, Fotolack, Lösungsmittel oder Ähnliches zurückgeführt. Ein nichtlinearer Stromverlauf und Injektionsbarrieren für Ladungsträger werden im Kapitel 4.7 detaillierter diskutiert (siehe auch Kapitel 2.3).

Aus der Transfercharakteristik in Abbildung 49 zeigt sich für den Pentacen Transistor ein On/Off-Verhältnis von  $> 10^4$ . Dieser Wert ist auf einen kleinen Off-Strom zurückzuführen, der etwa  $2 \text{ nA}$  beträgt. Bei einer konstanten Drain-Spannung von  $50 \text{ V}$  lässt sich das On/Off-Verhältnis in Abbildung 49 zu  $\text{On/Off} = 35700$  bestimmen.

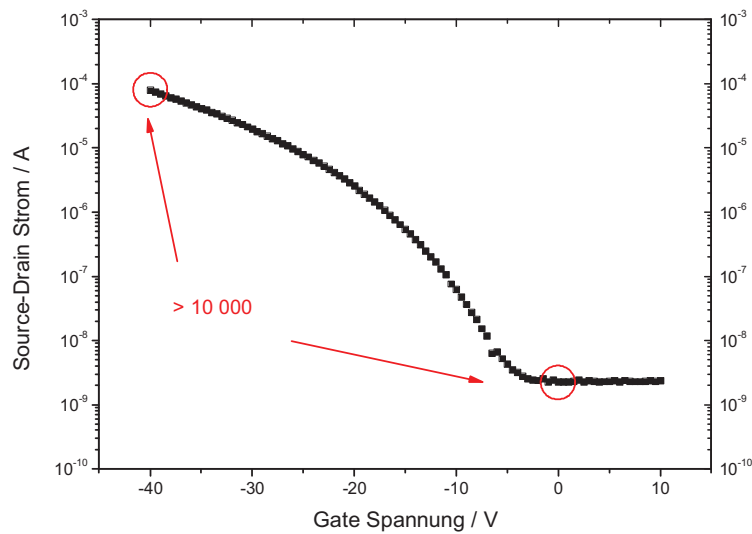


Abbildung 49: Transferkennlinie eines 80 nm dicken Pentacene Transistors bei einer konstanten Source-Drain Spannung von 50 V. Das On/Off-Verhältnis des Transistors beträgt  $\text{On/Off} = 35700$ .

Durch Oberflächenmodifikationen des  $\text{SiO}_2$  wie zum Beispiel die Behandlung mit OTS (octadecyltrichlorosilan) kann ein verbessertes Wachstum der Moleküle und eine verminderte Anzahl von Oberflächenfallenzuständen erreicht werden. Hierdurch kommt es zu höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten [27]. Modifikationen der Elektroden können das Wachstum der Moleküle auf und an den Elektroden verändern und dadurch das Kontaktverhalten verbessern [51].

Für Stabilitätsmessungen der Transistoren wurden diese nach der Präparation an Luft vermessen. Der Transistor wurde dabei einer Umgebung von synthetischer Luft ausgesetzt und nach 140 Minuten erneut vermessen. Das Ausgangskennlinienfeld in Abbildung 50 zeigt nun einen nur leicht veränderten Kurvenverlauf mit einem etwas höheren Sättigungsstrom des Transistors. Dieser steigt unter Einfluss der Luft von  $7,1 \cdot 10^{-5} \text{ A}$  auf  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ A}$  an. Sauerstoff diffundiert dabei in den organischen Halbleiterfilm ein und bildet Akzeptorzustände, dies führt zu einer Dotierung. Dabei beeinflusst Sauerstoff den Pentacene-Film nur wenig, starke Änderungen wurden hingegen auf Wasser zurückgeführt [64]. Es ist nicht ganz auszuschließen, dass neben der synthetischen Luft auch eine, wenn auch geringe, Kontamination aus Laborluft und deren Luftfeuchtigkeit zu einer Beeinflussung des Pentacene-Films mit Wasser geführt hat. Für den Transistor ergibt sich unter Einfluss von Luft eine etwas vergrößerte Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu = 0,015 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  im Vergleich zu  $\mu = 0,012 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  im Vakuum. Die Schwellenspannung erniedrigt sich dabei von  $V_{\text{th}} = -14,5 \text{ V}$  auf  $V_{\text{th}} = -11,8 \text{ V}$ . Durch die Dotierung des Filmes steigt die

Anzahl der Ladungsträger und führt zu einer Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Erniedrigung der Schwellspannung.

Aus der Transferkennlinie in Abbildung 51 zeigt sich, dass das On/Off-Verhältnis von  $\text{On/Off} = 35700$  im Vakuum auf  $\text{On/Off} = 51800$  unter Luft ansteigt. Dies kann auf den Anstieg des Sättigungsstromes zurückgeführt werden.

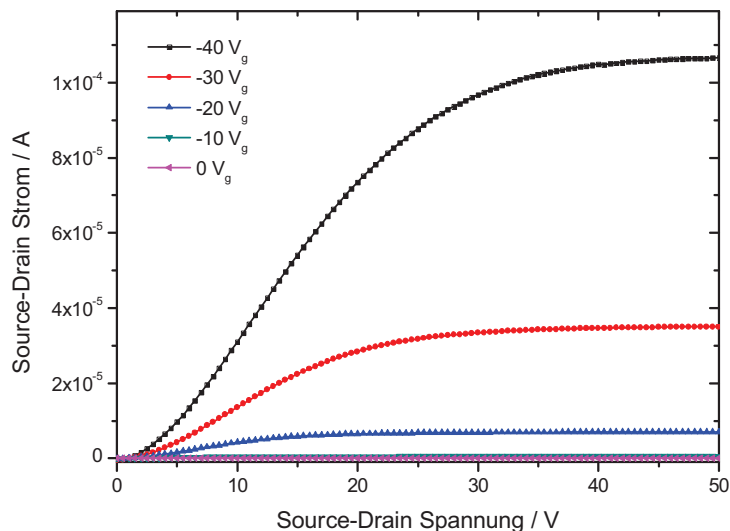


Abbildung 50: Ausgangskennlinie eines 80 nm dicken Pentacen Transistors nach 140 Minuten an synthetischer Luft. Der Sättigungsstrom hat sich hingegen zur Vakuummessung in Abbildung 48 vergrößert.

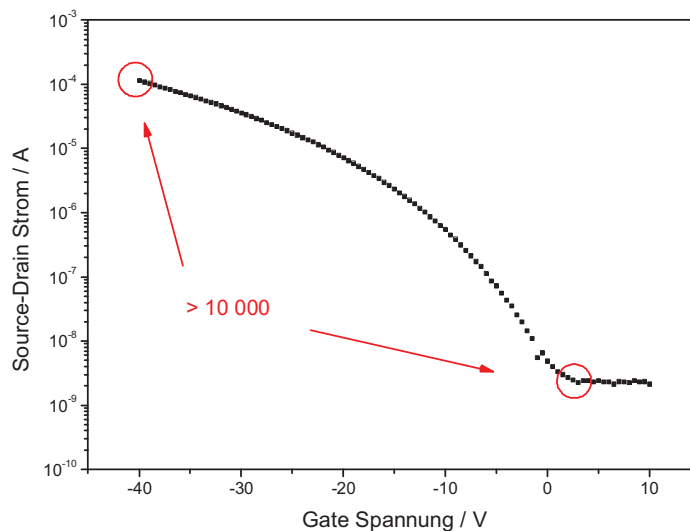


Abbildung 51: Transferkennlinie eines 80 nm dicken Pentacen Transistors nach 140 Minuten an synthetischer Luft.



In Tabelle 3 sind die Veränderungen der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_{\text{FET}}$ , der Schwellspannung  $V_{\text{th}}$  und des On/Off-Verhältnisses tabellarisch aufgeführt. Es zeigt sich, dass nur kleine Veränderungen durch den Einfluss von Luft stattfinden. Daher kann der Transistor mit einem organischen Halbleitermaterial aus Pentacen auf den hier verwendeten Substraten als luftstabil angesehen werden. Jedoch hat Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf Pentacen-Filme. Der Einfluss von Wasser führt zu einem Abfall der Ladungsträgerbeweglichkeit und der Schwellspannung. Die Luftfeuchtigkeit führt zu einer Art Dotierung des Pentacen-Films, durch das Hervorrufen von akzeptorähnlichen Zuständen. Daher ist eine Kapselung des Transistors, bzw. des Halbleiters für einen stabilen Betrieb nötig [64].

Pentacen	$\mu_{\text{FET}}$	$V_{\text{th}}$	On/Off
<i>Vakuum (<math>10^{-6}</math> mbar)</i>	<i>0,012 cm<sup>2</sup>/Vs</i>	<i>-14,5 V</i>	<i>35 700</i>
<i>1 h an synthetischer Luft</i>	<i>0,015 cm<sup>2</sup>/Vs</i>	<i>-11,8 V</i>	<i>51 800</i>

Tabelle 3: Vergleich der Ladungsträgerbeweglichkeit, Schwellspannung und On/Off-Verhältnisse eines Pentacen Transistors im Vakuum und an synthetischer Luft mit einer Halbleiterdicke von 80 nm, Filmpräparation bei Raumtemperatur.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich in dem verwendeten experimentellen Aufbau Transistoren aus Pentacen herstellen und vermessen lassen. Die berechneten Kenngrößen werden in der Literatur für Messungen unter ähnlichen Präparationsbedingungen bestätigt [28][27].



#### 4.1.2. F<sub>16</sub>PcCu als Halbleitermaterial in organischen Feldeffekttransistoren

Für die Herstellung von n-leitenden Transistoren wurde F<sub>16</sub>PcCu als halbleitendes Material verwendet. Die Moleküle wurden wie zuvor für Pentacen mittels PVD auf SiO<sub>2</sub> abgeschieden. Dabei dienten wiederum mikrostrukturierte Elektroden aus Gold als Kontakte für Source und Drain. Die hergestellten Transistoren besitzen auch hier eine Bottom-Gate, Bottom-Kontakt Geometrie, in der der Halbleiter als letzter Schritt auf die Elektrodenstruktur abgeschieden wird (detailliertere Beschreibung in Kapitel 3.1 Substratherstellung und Probenpräparation).

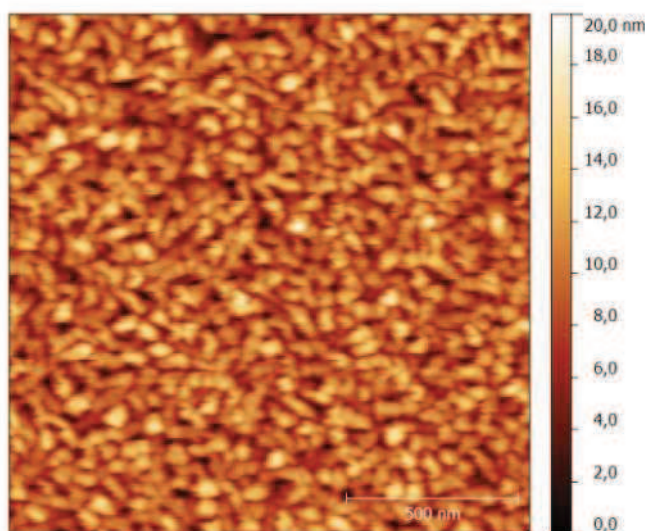


Abbildung 52: AFM-Bild eines bei Raumtemperatur abgeschiedenen 60 nm dicken F<sub>16</sub>PcCu Films auf SiO<sub>2</sub>. Der 1,5 µm mal 1,5 µm große Ausschnitt zeigt das typischen Wachstum von Phthalocyanin mit Körnern von ungefähr 100 nm Größe.

In Abbildung 52 ist eine AFM-Aufnahme der Oberfläche eines 60 nm dicken F<sub>16</sub>PcCu Films auf SiO<sub>2</sub> abgebildet. Die Abscheidung des organischen Dünnsfilms fand bei Raumtemperatur und ohne angelegtes elektrisches Feld statt (siehe hierzu Kapitel 4.5 Einfluss des elektrischen Feldes auf das Filmwachstum). Der Film zeigt dabei ein für Phthalocyanine typisches Wachstum auf SiO<sub>2</sub> [39]. Das Wachstum von Phthalocyaninen kann als Stranski-Krastanov Wachstum beschrieben werden (Kapitel 2.1.2 und 2.1.5). In Abbildung 52 sind kleine nadelförmige Kristalle mit einer Länge von ungefähr 100 nm zu sehen. Die in dem 1,5 µm mal 1,5 µm großen Ausschnitt gezeigten Höhenunterschiede von 20 nm lassen bei einer mittleren Filmdicke von 60 nm auf einen darunter liegenden geschlossenen Film schließen. Jedoch weist das Wachstum von F<sub>16</sub>PcCu unter den hier verwendeten Bedingungen kein einkristallines Wachstum auf, sondern beruht auf dem Zusammenwachsen von unterschiedlich orientierten Körnern. Dadurch ist die Ladungsträgerbeweglichkeit von der Anzahl der zu überwindenden Korngrenzen abhängig und

steht in Korrelation mit der Größe der Körner bzw. Nadeln. Untersuchungen an verschiedenen Kristallgrößen und unterschiedlichen Substrattemperaturen während der Abscheidung werden in Abschnitt 4.6 diskutiert.

In Abbildung 53 ist auf der linken Seite die Ausgangskennlinie und auf der rechten Seite die Transferkennlinie bei 50 V Source-Drain Spannung eines Transistors mit einem im Mittel 60 nm dicken Halbleiterfilm bei einem Elektrodenabstand von 20  $\mu\text{m}$  dargestellt. Der organische Halbleiterfilm wurde bei Raumtemperatur abgeschieden. Der Transistor zeigt für den  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Film ein typisches n-leitendes Verhalten.

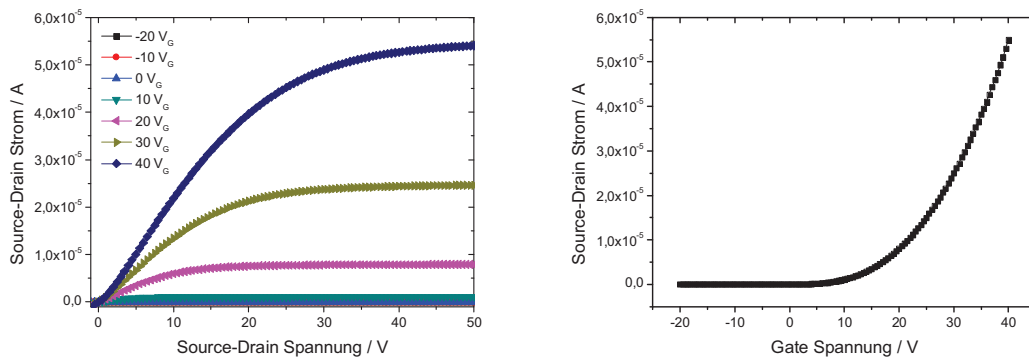


Abbildung 53: Ausgangskennlinie (links) und die Transferkennlinie (rechts) zeigen für  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  den typischen Verlauf eines n-leitenden Transistors. Für positive Gate-Spannungen findet eine Ladungsträgeranreicherung statt, welches zu einem höheren Source-Drain Strom führt. Die Transferkennlinie wurde bei 50 V Source-Drain aufgenommen.

Das Anlegen eines positiven elektrischen Feldes an der Gate-Elektrode führt dazu, dass negative Ladungsträger im Halbleiter an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche angereichert werden und so einen Leitungskanal zwischen Source- und Drain-Elektrode bilden. In der Ausgangskennlinie und in der Transferkennlinie (siehe Abbildung 53) zeigt sich daher für ansteigende positive Spannungen an der Gate-Elektrode ein ansteigender Strom zwischen Source- und Drain-Elektrode. In der Ausgangskennlinie steigt der Source-Drain Strom für kleine Spannungen linear an (siehe Abbildung 53 links) und geht dann in eine Sättigung über und verläuft konstant.

Das lineare Verhalten der Ausgangskennlinie für kleine Source-Drain-Spannungen deutet auf die Ausbildung von ohmschen Kontakten an der Metall-Halbleiter Grenzfläche hin (vgl. Kapitel 2.3 Kontaktverhalten zwischen Metallen und Halbleitern). In der Vergrößerung in Abbildung 54 links zeigt sich jedoch ein kleiner Kontakteinfluss durch einen nichtlinearer Verlauf der Ausgangskennlinie bei sehr kleinen Spannungen. Eine Beschreibung von Kontakteinflüssen soll hier aber nicht durchgeführt werden, sondern findet in Abschnitt 4.7 statt. In Abbildung 54

(rechts) zeigt das logarithmische Ausgangskennlinienfeld die Verstärkung des Transistors um den On-Strom bei 40 V<sub>G</sub> gegenüber dem Off-Strom bei 0 V<sub>G</sub>. Deutlich ist hier die Verstärkung über vier Größenordnungen zu sehen. Im ausgeschalteten Zustand fließt hingegen noch ein Strom von etwa 1 nA. Durch ein negatives Potential an der Gate-Elektrode lässt sich dieser aber noch um eine Größenordnung bis an das Detektionslimit der Apparatur verringern.

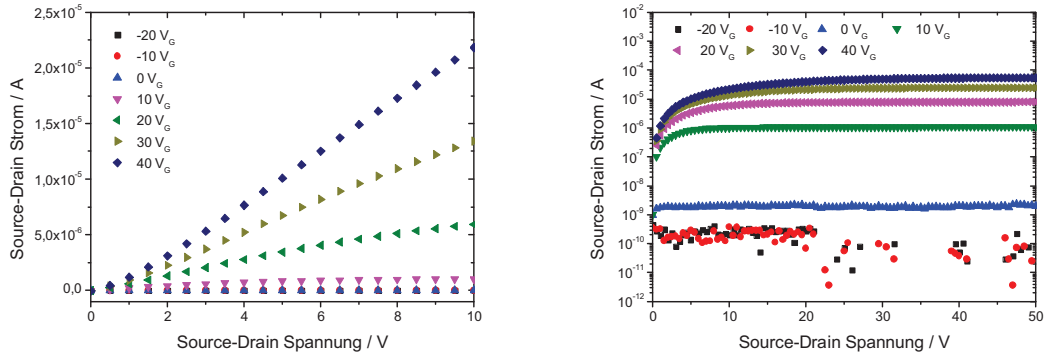


Abbildung 54: In der Ausgangskennlinie (links) zeigt sich für kleine Source-Drain Spannungen ein linearer Verlauf. Die logarithmische Darstellung der Ausgangskennlinie zeigt das Verstärkungsverhalten des Transistors (rechts). Der fließende Strom bei 0 V Gate kennzeichnet die Leitfähigkeit des Halbleitermaterials. Für positive Potentiale lässt sich eine weitere Ladungsträgerverarmung im Halbleiter feststellen.

Die Leitfähigkeit bei 0 V<sub>G</sub> kann durch Grenzflächendipole in der Halbleiter-Isolator Grenzfläche erklärt werden. Es kommt durch die Dipole zur Ausbildung eines schwachen elektrischen Feldes und so zu einer geringen Anreicherung von Ladungsträgern an der Grenzfläche. Durch Anlegen eines negativen Potentials lassen sich die vorhandenen Ladungsträger aus der Grenzfläche drängen, wodurch die Leitfähigkeit auf Grund der verringerten Anzahl an Ladungsträgern und dadurch der Strom weiter verringert wird. Ein weiterer Mechanismus wäre denkbar, in dem vorhandene Ladungsträger im Material durch ein negatives Feld an der Gate-Elektrode an die gegenüberliegende Grenzfläche gedrängt werden. Aufgrund der dort vorhandenen isolierten Inseln (siehe Abbildung 52) werden die Ladungsträger in Grenzflächen- oder Oberflächenfallen gefangen und können nicht mehr am Ladungstransport teilnehmen. Es kommt dadurch zu einer Verarmung von Ladungsträgern im Halbleiter, wodurch die Leitfähigkeit abnimmt.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit für den 60 nm dicken F<sub>16</sub>PcCu Film kann nach der Abscheidung zu  $2,42 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bestimmt werden. Durch die lineare Approximation in Abbildung 55 ergibt sich eine Schwellspannung von  $V_{\text{th}} = 7,5 \text{ V}$ . Das On/Off-Verhältnis kann aus der Transferkennlinie in Abbildung 55 zu  $\text{On/Off} = 7777$  bestimmt werden.

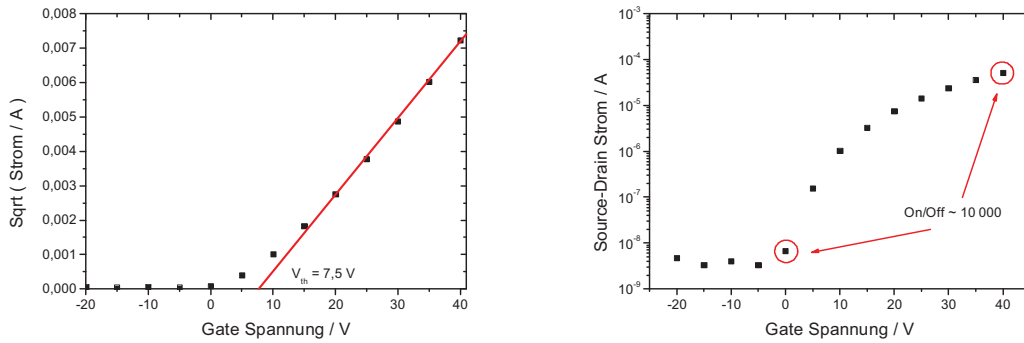


Abbildung 55: Bestimmung der Schwellspannung (links) und des On/Off-Verhältnisses (rechts) des Transistors aus der Transferkurve.

Nach dem Aufdampfen des organischen Halbleiters wurde der Transistor im Vakuum ( $< 10^{-6}$  mbar) gelagert. Er zeigte nach drei Tagen eine geringfügig erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit (siehe Tabelle 4). Sie stieg von  $2,42 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf  $2,70 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  an. Gleichzeitig sinkt die Schwellspannung von 7,5 V auf 6,9 V ab. Der Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit kann durch eine verringerte Anzahl von Ladungsträgerfallen innerhalb des Halbleitermaterials erklärt werden. Da die Moleküle eine gewisse Mobilität innerhalb des Filmes besitzen, heilen über die Zeit strukturelle Defekte aus. Die Anzahl von Ladungsträgerfallen nimmt ab, wodurch die Ladungsträgerbeweglichkeit zunimmt. Gleichzeitig müssen weniger Ladungsträger in den Halbleiter injiziert werden, um den Leitungs kanal zu bilden. Hierdurch sinkt die Schwellspannung.

$\text{F}_{16}\text{PcCu}$	$\mu_{\text{FET}}$	$V_{\text{th}}$	On/Off
<i>nach der Abscheidung</i>	$2,42 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	7,5 V	7 777
<i>1 Tag im Vakuum</i>	$2,52 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	7,3 V	25 367
<i>3 Tage im Vakuum</i>	$2,70 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	6,9 V	11 297

Tabelle 4: Vergleich der Ladungsträgerbeweglichkeit, Schwellspannung und des On/Off Verhältnisse eines  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Transistors mit einer Halbleiterdicke von 60 nm. Der organische Halbleiterfilm wurde bei Raumtemperatur und ohne angelegtes elektrisches Feld abgeschieden.

Das On/Off-Verhältnis steigt nach der Lagerung im Vakuum an (siehe Tabelle 4). Es unterliegt aber starken Schwankungen, da der Off-Strom die Detektionsgrenze der Messapparatur

( $\sim 10^{-9}$  A, siehe Abbildung 54 rechts) erreicht und kleine Ströme hier nur mit stärkerem Rauschen detektiert werden können. Es zeigt sich aber, dass die Schwellspannung über ein Verhältnis von 10 000 ansteigt. Der Anstieg des On/Off-Verhältnisses wird wiederum durch eine verringerte Fallenzustandsdichte und einen daraus resultierenden höheren On-Strom erklärt.

Abschließend lässt sich sagen, dass die hier untersuchten  $F_{16}PcCu$  Filme auf  $SiO_2$  in der Bottom-Gate und Bottom-Kontakt Transistorgeometrie eine Ladungsträgerbeweglichkeit vergleichbar mit den Werten in der Literatur besitzen [37][38]. Die  $F_{16}PcCu$  Halbleiterfilme zeigen außerdem eine charakteristische n-Leitung.

## 4.2. Verhalten der Transistorkenngrößen während des Filmwachstums

In den oben beschriebenen Transistoren wurde der F<sub>16</sub>PcCu Halbleiterfilm erst nach der Abscheidung untersucht. Für eine detailliertere Betrachtung des Einflusses der Dicke des organischen Halbleiterfilms auf die Funktionsweise des Transistors werden in diesem Kapitel schichtdickenabhängige Messungen durchgeführt. Dabei spielt die Fragestellung nach der Filmdicke des F<sub>16</sub>PcCu Halbleiterfilms eine wichtige Rolle, welche zur bestmöglichen Transistorperformance führt.

In den Experimenten wurde F<sub>16</sub>PcCu wie zuvor bei Raumtemperatur auf einem SiO<sub>2</sub> Substrat abgeschieden. Bei der Transistorgeometrie handelt es sich wiederum um eine Bottom-Gate, Bottom-Kontakt Struktur mit Elektroden aus Gold. Die Leitfähigkeit wurde während der Abscheidung alle 10 s, dies entspricht in etwa 0,1 Å mittlerer Filmdicke, gemessen. Die Transistoreigenschaften wurden alle 1 nm mittlere Filmdicke, durch Messung der Transistorkennlinien, bestimmt. Eine genaue Beschreibung des Messaufbaus wird in Kapitel 3.1 "Substratherstellung und Probenpräparation" und Kapitel 3.2 "Messwertaufnahme und Messung der Transistorkennlinien" beschrieben.

Im Folgenden werden nun Untersuchungen zur Leitfähigkeit des Halbleitermaterials, Ladungsträgerbeweglichkeit und weiteren Transistorkenngrößen schichtdickenabhängig diskutiert.

### 4.2.1. Leitfähigkeit und Wachstum von F<sub>16</sub>PcCu Molekülen auf SiO<sub>2</sub>

Die schichtdickenabhängige Leitfähigkeit lässt Schlüsse über das Filmwachstum und den Ladungstransport innerhalb des Halbleiters zu [39][50][104]. In Abbildung 56 ist der Strom zwischen den Source- und Drain-Elektroden und die zugehörige Leitfähigkeit des organischen Halbleiterfilms gegenüber der Filmdicke zu sehen.

Bereits nach Beginn der Abscheidung von F<sub>16</sub>PcCu zeigt sich ein Stromanstieg innerhalb der ersten Nanometer (siehe Abbildung 56 rechts). Dabei ist davon auszugehen, dass sich auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche zunächst eine ungeordnete Lage von liegenden Molekülen bildet (siehe Kapitel 2.1.5). Darauf bilden sich Monolagen aus stehenden Molekülen in der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur, welche später in der  $\beta$ -Struktur weiterwachsen. Die Lagen haben dabei etwa eine Höhe von 1,5 nm [74][105].

Nach der Bildung der ersten ungeordneten Lage aus liegenden Molekülen beginnt das Wachstum stehender Moleküle. Die ersten Moleküle bilden dabei kleine Keime, entlang derer sich kleine Monolageninseln bilden. Durch weitere Abscheidung von Molekülen kommt es zum Wachstum der Monolageninseln. Der einsetzende Anstieg des Stromes bei etwa 1,5 - 2 nm mitt-

lerer Filmdicke zeigt dabei die Ausbildung erster Leitungspfade. Die Leitungspfade kommen durch das Zusammenwachsen der Inseln zustande und ermöglichen dadurch den Ladungstransport zwischen den Elektroden.

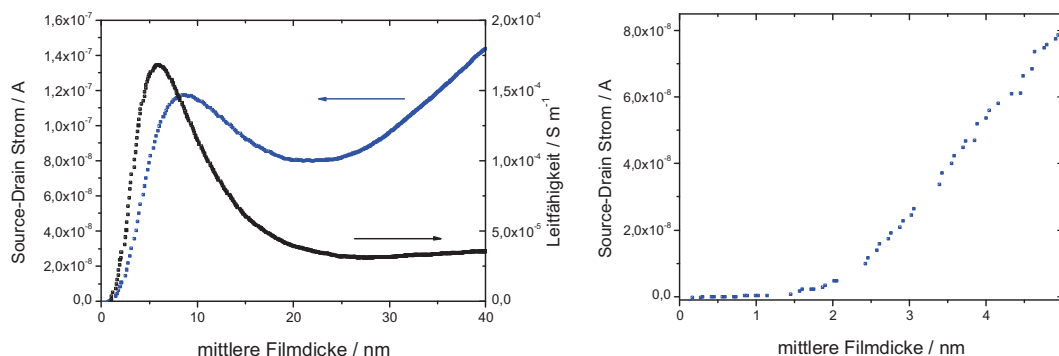


Abbildung 56: Schichtdickenabhängige Messung des Stromes sowie der Leitfähigkeit des  $F_{16}PcCu$  Films zwischen Source- und Drain-Elektrode (links). Der Elektrodenabstand beträgt 40  $\mu m$  und das Kontaktmetall ist Gold. Vergrößerte Darstellung des Stromes innerhalb der ersten 5 nm Filmdicke (rechts). Die Strommessung wurde bei 10 V Source-Drain-Spannung durchgeführt. Die Lücken zwischen vereinzelt Messwerten sind durch die in dieser Zeit gemessenen Ausgangskennlinien des Transistors bedingt.

Die Deposition von weiteren Molekülen führt zur Ausbildung von weiteren Leitungspfaden und lässt den Strom stetig ansteigen. Durch die neu entstehenden Leitungspfade, welche sich parallel zu den bereits existierenden etablieren, steigt auch die Leitfähigkeit des gesamten Films. Nach dem Abschluss der ersten Monolage beginnt die zweite Monolage darauf zu wachsen. Das Lagenwachstum setzt sich, wie in Abbildung 56 zu sehen, bis zu einer Filmdicke von ungefähr 8 nm fort.

In der Leitfähigkeit zeigt sich ein Maximum von  $1,7 \cdot 10^{-4} S/m$  bei etwa 6 nm mittlerer Filmdicke. Dies spricht für das Wachstum von 4 Monolagen à 1,5 nm Dicke. Nach dem Wachstum der 4 Monolagen verändert sich das Wachstum der Moleküle. Die Moleküle wachsen nicht mehr Lage für Lage auf, sondern es beginnen sich erste Inseln auf den darunterliegenden Lagen auszubilden (vergleiche hierzu die AFM-Aufnahmen in Abbildung 58). Das gleichzeitige Absinken der Leitfähigkeit und des Stromes, kann entweder an einem Absinken der Ladungsträgerbeweglichkeit oder an veränderten Leitungspfaden liegen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit bleibt jedoch, wie im nachfolgenden Kapitel beschrieben, konstant.

Das starke Absinken der Leitfähigkeit kann somit darauf zurückgeführt werden, dass nach dem Ausbilden von etwa 4 Monolagen die Moleküle anfangen anstelle von Lagen Inseln auszubilden. Dies würde aber nicht das Absinken des Stromes erklären, da die darunterliegenden bereits



ausgebildeten Monolagen einen konstanten Strom weiterhin tragen könnten. Daher liegt die Vermutung nahe, dass Moleküle aus abgeschlossenen Lagen teilweise mit in die darauf wachsenden Inseln, der stabileren dreidimensionalen Struktur, eingebaut werden. Durch das Zerstören der darunterliegenden 1 - 2 Monolagen kann das leichte Absinken des Stromes und die starke Veränderung der Leitfähigkeit beschrieben werden. Durch weiteres Abscheiden von Molekülen wachsen nun isolierte Inseln.

Ab einer mittleren Filmdicke von etwa 20 - 30 nm kommt es wiederum zu einer Veränderung des Stromes. Diese ist so zu verstehen, dass Inseln anfangen zusammenzuwachsen und dadurch erneut weitere Leitungspfade bilden. Der Strom steigt daher mit zunehmender mittlerer Filmdicke. Die Leitfähigkeit bleibt dabei weitgehend konstant. Dieses Verhalten ist charakteristisch für einen ohmschen Widerstand. Ein leichter Anstieg der Leitfähigkeit kann durch Ausheilen von Defekten innerhalb des Halbleiterfilms erklärt werden.

Das beschriebene Verhalten des Stroms während des Filmwachstums wurde durch mehrere Messungen bestätigt. Exemplarisch sei hier noch das Wachstum eines  $F_{16}PcCu$  Films wiederum auf  $SiO_2$  aber mit Elektroden aus Silber gezeigt. In Abbildung 57 ist der Strom zwischen der Source- und Drain-Elektrode aufgetragen. Auch hier bildet sich innerhalb der ersten Nanometer mittlerer Filmdicke ein leitfähiger Kanal zwischen den Elektroden (siehe Abbildung 57 rechts).

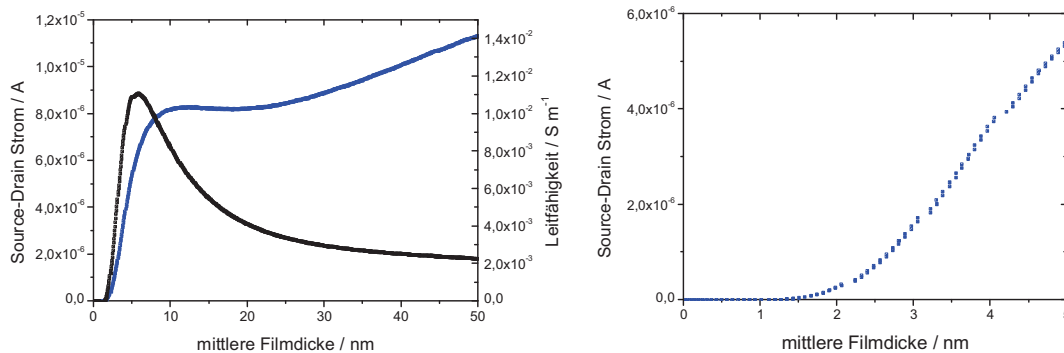
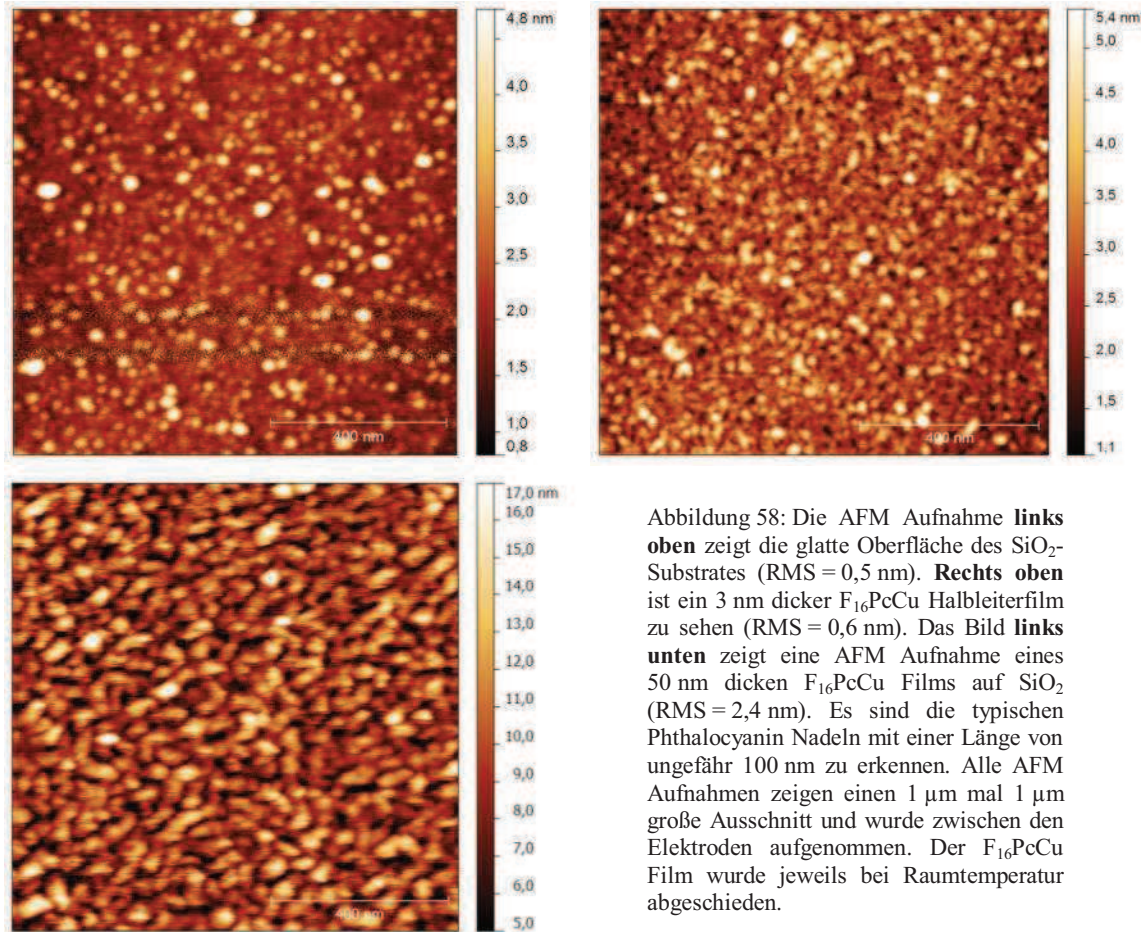


Abbildung 57: Schichtdickenabhängige Messung des Stromes sowie der Leitfähigkeit des  $F_{16}PcCu$  Films zwischen Source- und Drain-Elektrode (links). Der Elektrodenabstand beträgt  $40 \mu m$  und das Kontaktmetall ist Silber. Vergrößerte Darstellung des Stromes innerhalb der ersten 5 nm Filmdicke (rechts). Die Strommessung wurde bei 10 V Source-Drain-Spannung durchgeführt.

Das Maximum der Leitfähigkeit von  $1,1 \cdot 10^{-2} S/m$  liegt hier ebenfalls bei 6 nm. Das Maximum der Leitfähigkeit ist jedoch nicht so ausgeprägt wie in Abbildung 56. Die Leitfähigkeit sinkt außerdem für steigende Schichtdicke weiter ab. Dieses Verhalten kann durch einen raumladungsbegrenzten Strom erklärt werden. Goldkontakte zeigten hingegen einen injektionsbegrenz-



ten Strom. Erkennbar ist auch, dass der Strom für Silber um zwei Größenordnungen höher ist gegenüber Elektroden aus Gold.



Ein kombiniertes Lagen- und Inselwachstum für F<sub>16</sub>PcCu wird auch durch AFM-Aufnahmen bestätigt. In Abbildung 58 sind die AFM-Aufnahmen eines SiO<sub>2</sub>-Substrates, eines 3 nm und eines 50 nm dicken F<sub>16</sub>PcCu Films zu sehen. Es zeigt sich ein Anstieg der Oberflächenrauigkeit (RMS) mit zunehmender Filmdicke. Das unbeschichtete Substrat, die SiO<sub>2</sub>-Oberfläche, ist sehr glatt und besitzt eine Rauigkeit von nur 0,5 nm. Ein darauf abgeschiedener 3 nm dicker F<sub>16</sub>PcCu Film hat eine leicht höhere Rauigkeit von 0,6 nm, welche nur wenig über der Rauigkeit des Substrates liegt. Daher kann bei einem solch glatten Film von Lagenwachstum ausgegangen werden. Im Vergleich dazu zeigt der 50 nm dicke F<sub>16</sub>PcCu Film eine Rauigkeit von 2,4 nm, welches für die Ausbildung von Inseln spricht (siehe Abbildung 58 links unten). Der Anstieg des Stromes ab 20 - 30 nm mittlerer Filmdicke lässt dabei auf eine fortschreitende Perkulation der Inseln schießen (siehe Abbildung 57 links).

#### 4.2.2. Ladungsträgerbeweglichkeit

In Abbildung 59 ist die schichtdickenabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit dargestellt. Die Beweglichkeit der Ladungsträger nimmt mit Beginn der Abscheidung mit der mittleren Filmdicke des organischen Halbleiters zu und geht ab einem bestimmten Punkt in eine Sättigung über. Dabei zeigt sich für die Ladungsträgerbeweglichkeit ein nahezu identischer Verlauf für die Berechnung im linearen Bereich und im Sättigungsbereich der Ausgangskennlinie (siehe hierzu Abschnitt 2.2.3). Nichtlineares Verhalten der Ausgangskennlinien würden die Berechnung der Beweglichkeit im linearen und Sättigungsbereich voneinander abweichen lassen (siehe hierzu Kapitel 4.7). Für die Ladungsträgerbeweglichkeit im Falle von Elektroden aus Gold ergibt sich die berechnete Beweglichkeit im linearen Bereich der Ausgangskennlinie zu  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und im Sättigungsbereich zu  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (siehe Abbildung 59 links). Für Elektroden aus Silber berechnet sich die Beweglichkeit im linearen Bereich zu  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und im Sättigungsbereich zu  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

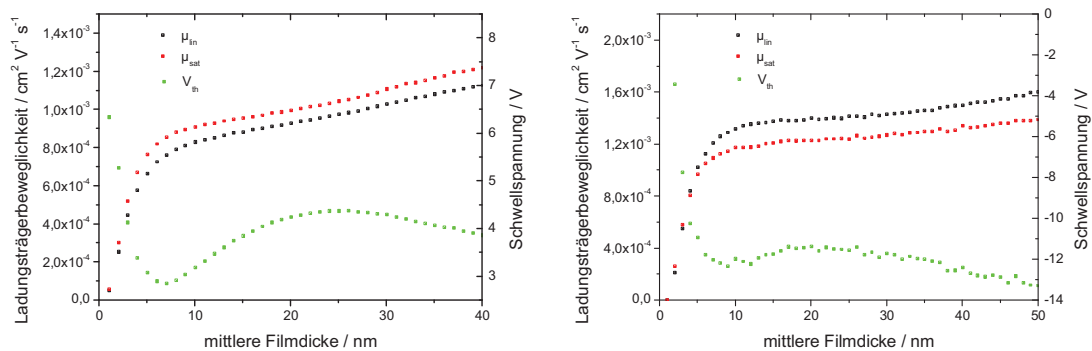


Abbildung 59: Schichtdickenabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit berechnet im linearen (schwarz) und Sättigungsbereich (rot) der Ausgangskennlinie für das Wachstum von F<sub>16</sub>PcCu auf SiO<sub>2</sub>. In grün ist die jeweilige Schwellspannung dargestellt. Der Elektrodenabstand beträgt 40 μm und das Elektrodenmaterial ist Gold in der linken bzw. Silber in der rechten Abbildung.

Es zeigt sich wie zuvor für die Leitfähigkeit beschrieben ab einer mittleren Filmdicke von 1,5 - 2 nm die Ausbildung erster Leitungspfade. Diese ermöglichen den Stromtransport zwischen den beiden Elektroden. Interessanterweise besitzen auch schon bereits diese sehr dünnen Filme Feldeffekteigenschaften, wenn auch mit geringerer Beweglichkeit (genauere Beschreibung in Abschnitt 4.2.5). Die geringe Beweglichkeit der Ladungsträger für dünne Filme ist dabei auf die geringe Anzahl von Leitungspfaden mit einer vergleichsweise großen Anzahl von Korngrenzen und Defekten zurückzuführen. Die Korngrenzen resultieren in Hüpfbarrrieren für die Ladungsträger, welche zu einer geringen Ladungsträgerbeweglichkeit für kleine Filmdicken

führen. Mit weiterer Deposition von Molekülen wachsen die Inseln aus Monolagen auf dem Substrat und bilden weitere parallele Leitungspfade zu den bereits existierenden. Außerdem besitzen die Filme bei ansteigender Filmdicke, aufgrund wachsender Monolageninseln, eine geringere Anzahl an Korngrenzen, welches zu einer verminderten Zustandsdichte von energetischen Fallen führt. Hierdurch steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit mit zunehmender mittlerer Filmdicke (siehe Abbildung 59).

Der Anstieg der Beweglichkeit endet jedoch im Maximum der Leitfähigkeit von etwa 6 - 7 nm mittlerer Filmdicke. Eine Übersicht ist in Abbildung 60 (sowie Abbildung 96 im Anhang H) gegeben. Die aufwachsenden Inseln tragen nicht mehr zum Stromtransport in der Grenzfläche bei. Es ist davon auszugehen, dass der aktive Bereich des Feldeffekttransistors, der Leitungskanal, nur eine Ausdehnung von wenigen Monolagen hat.

Ein Rückgang der Ladungsträgerbeweglichkeit, wie er für die Leitfähigkeit im Kapitel zuvor diskutiert wurde, wurde hier nicht beobachtet. Die Ladungsträgerbeweglichkeit bleibt konstant. Die Anreicherung von Ladungsträgern durch den Feldeffekt findet nur innerhalb der Halbleiter-Isolator Grenzfläche statt und bildet dort einen leitfähigen Kanal zwischen Source- und Drain-Elektrode. Man kann also sagen, dass die Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit nur den Bereich im Leitungskanal an der Grenzfläche beschreibt, wohingegen die Leitfähigkeit von den Eigenschaften der gesamten Dicke und Morphologie des Halbleiters abhängt. Es ist jedoch ein leichter Anstieg der Beweglichkeit für dickere Filme zu beobachten. Dies lässt sich aber durch eine Umordnung der Moleküle und ein Ausheilen von Defekten speziell im Grenzflächenbereich erklären.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit für sehr dünne Filme von Defekten und Korngrenzen innerhalb einzelner Leitungspfade des Halbleiters bestimmt wird. Mit zunehmender Filmdicke bilden sich jedoch geschlossene Filme zwischen den Elektroden und es kommt zu einem nahezu konstanten Wert für die Ladungsträgerbeweglichkeit. Außerdem lässt sich vermuten, dass der aktive Kanal, in welchem die Ladungsträger angereichert werden, nur eine Ausdehnung von wenigen Monolagen besitzt. Weiterhin zeigen sowohl Gold- als auch Silberelektroden in etwa die gleiche Ladungsträgerbeweglichkeit, welche nur durch die statistische Varianz des Filmwachstums abweicht (siehe hierzu auch Abbildung 68).

#### 4.2.3. Schwellspannung

In Abbildung 59 ist auch die für die Berechnung der Ladungsträgerbeweglichkeit im Sättigungsbereich benötigte Schwellspannung aufgetragen. Sie gibt die Spannung an, die benötigt wird um den Beginn der Ausbildung eines Leitungskanals im Halbleiter zu beobachten, ab der man den Transistor im eingeschalteten Zustand betrachtet. Die Schwellspannung fällt im Vergleich zur Ladungsträgerbeweglichkeit in den ersten Monolagen stark ab. Eine hohe Schwellspannung zu Beginn kann durch eine große Anzahl energetischer Fallenzustände hervorgerufen werden, welche durch viele Korngrenzen und strukturelle Defekte innerhalb der Monolagen bedingt werden. Diese Fallenzustände müssen erst besetzt werden, bevor weitere Ladungsträger am Ladungstransport teilnehmen können [1].

Ab einer mittleren Filmdecke von ungefähr 6 - 7 nm endet der Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit und die Schwellspannung erreicht gleichzeitig hier ihr Minimum. Dies wird in der Leitfähigkeit durch den Punkt gekennzeichnet, an welchem sich das Wachstum der Moleküle von einem Lagen- zu einem Inselwachstum ändert. Das Minimum in der Schwellspannung spricht außerdem für ein Minimum in der Fallenzustandsdichte. Die Filme besitzen hier eine geringe Anzahl an Korngrenzen welches zu einer verminderten Zustandsdichte von energetischen Fallen führt.

Die Schwellspannung beginnt mit steigender Filmdicke nach etwa 8 nm wieder zu steigen. Wie bereits schon für die Leitfähigkeit diskutiert, kommt es durch die auf den Monolagen wachsenden Inseln vermehrt zur Bildung von Korngrenzen und somit zu Oberflächenfallenzuständen, da sich durch die entstehenden Inseln, das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im Vergleich zum reinen Monolagenwachstum vergrößert. Dafür spricht auch die höhere Rauigkeit der Filme, wie es in den Rasterkraftaufnahmen in Abbildung 58 zu sehen ist. Durch die Oberflächenfallenzustände entstehen wiederum neue energetische Fallenzustände, woraus ein Anstieg der Schwellspannung resultiert.

Ein Zusammenwachsen der Inseln führt, wie zuvor beschrieben, zu einem ansteigenden Strom und einer konstanten Leitfähigkeit ab etwa 22 nm. Dies wird bedingt durch weniger Korngrenzen und eine geringere Anzahl von Oberflächenfallen. Es kommt aber auch zu einer erhöhten Diffusion von Ladungsträgern aus den aufwachsenden Inseln in den Leitungskanal an der Isolator-Halbleiter-Grenzfläche bei angelegtem elektrischen Feld und hier wiederum lokal zu einer höheren Ladungsträgerkonzentration, wodurch es zu einem Absinken der Schwellspannung kommt.

Für Elektroden aus Gold liegt das Minimum der Schwellspannung bei 2,9 V und steigt bis auf 4,8 V im Maximum bei etwa 25 nm an, bevor sie wieder sinkt. Dementgegen steht die Schwellspannung für Transistoren mit Elektroden aus Silber. Hier liegt das Minimum bei -12,2 V und

das Maximum (etwa 25 nm) bei -11,5 V. Wie schon für die Leitfähigkeit zuvor diskutiert, führt die höhere Ladungsträgerinjektion der Silberkontakte in den Halbleiter zu einer höheren Leitfähigkeit und des Weiteren zu einer niedrigeren Schwellspannung gegenüber Goldkontakten.

#### **4.2.4. On/Off-Verhältnis**

Das On/Off-Verhältnis der schichtdickenabhängigen Messung ist in Abbildung 60 zu sehen. Das On/Off-Verhältnis ist für dünne Filme von wenigen Nanometern  $> 10^4$  und sinkt bei steigender mittleren Filmdicke ab auf  $< 10^3$ . Dabei fällt es ab bis zu einer mittleren Filmdicke von 6 - 7 nm, dem Punkt, in dem die Leitfähigkeit ihr Maximum besitzt.

Das hohe On/Off-Verhältnis für ultra-dünne Filme lässt sich durch eine sehr geringe Eigenleitfähigkeit des organischen Halbleiters beschreiben. Das On/Off-Verhältnis sinkt bis die Leitfähigkeit ihr Maximum erreicht (siehe Abbildung 60). Die geringe Leitfähigkeit für dünne Filme resultiert in einem sehr kleinen Off-Strom und ermöglicht dadurch ein sehr großes On/Off-Verhältnis. Mit ansteigender mittlerer Filmdicke sinkt das Verhältnis zwischen On- und Off-Strom. Der Off-Strom nimmt aufgrund der steigenden Volumenleitfähigkeit zu, wohingegen der durch den Leitungskanal gegebene On-Strom weitgehend konstant bleibt. Trotz des Absinkens der Leitfähigkeit bleibt das On/Off-Verhältnis für größere Filmdicken, wie auch die Ladungsträgerbeweglichkeit, konstant. Es kommt wiederum zu einem leichten Anstieg für dickere Filme durch Ausheilen von Defekten, welches zu einer geringeren Dichte von Ladungsträgerfallen führt und dadurch einen höheren On-Strom ermöglicht.

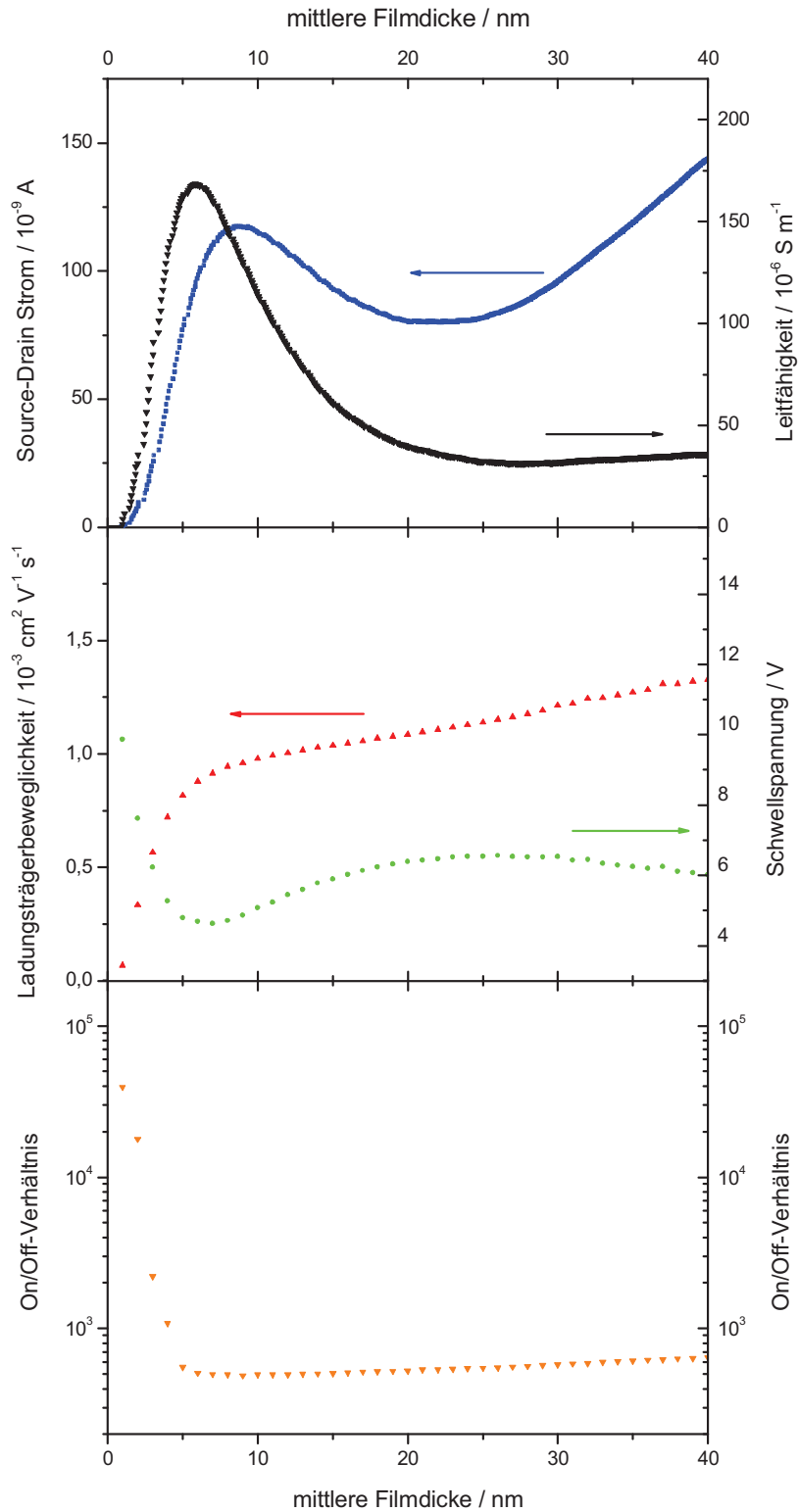


Abbildung 60: Übersicht der schichtdickenabhängigen Transistorkenngrößen. Gezeigt ist die Leitfähigkeit (schwarz), der Source-Drain Strom (blau), die Ladungsträgerbeweglichkeit (rot), die Schwellspannung (grün), das On/Off-Verhältnis (gelb) während des Filmwachstums von  $F_{16}PcCu$  auf  $SiO_2$  bei Raumtemperatur. Die Elektroden sind aus Gold und haben einen Abstand von 40  $\mu m$ .



#### 4.2.5. Ultradünne organische Feldeffekttransistoren

Es zeigte sich aus den schichtdickenabhängigen Messungen, dass bereits ultradünne Filme ein Feldeffektverhalten aufzeigen. Daher wurden einzelne unterschiedliche Transistoren mit sehr dünnen Halbleiterfilmen hergestellt. Bereits für einen 3 nm dicken  $F_{16}PcCu$  Film kann ein ausgeprägtes Feldeffektverhalten nachgewiesen werden. In Abbildung 61 ist die Ausgangskennlinie eines 3 nm dicken  $F_{16}PcCu$  Films im Vergleich zu einem 40 nm dicken  $F_{16}PcCu$  Film, dargestellt. Beide Filme sind unter gleichen Bedingungen bei Raumtemperatur auf  $SiO_2$  präpariert. Die Ausgangskennlinie des 40 nm wie auch die des 3 nm dicken Filmes zeigen bei Verwendung von Goldelektroden die typische n-Leitung von  $F_{16}PcCu$  Filmen: einen ansteigenden Source-Drain Strom für negative Gate-Spannungen.

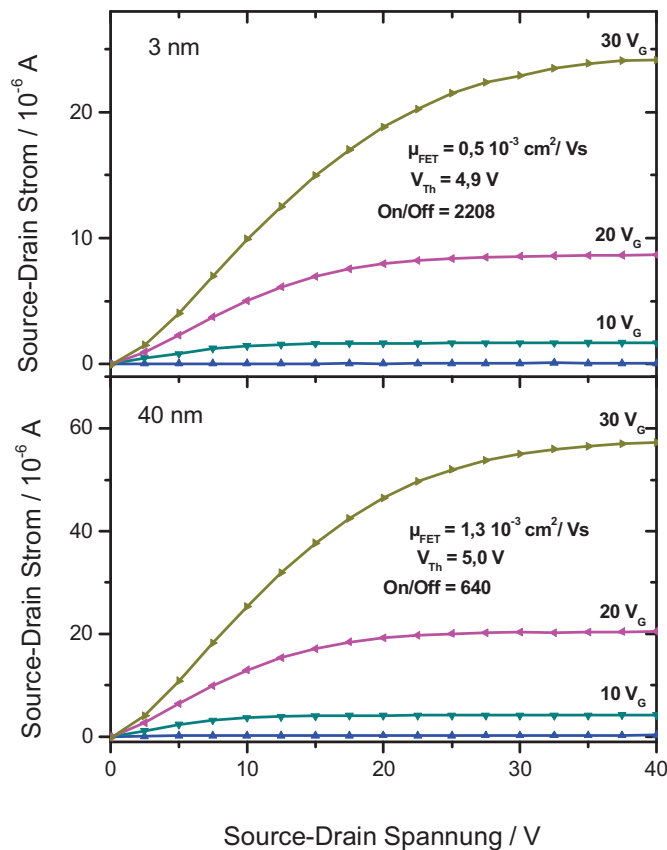


Abbildung 61: Ausgangskennlinien eines 3 nm dicken  $F_{16}PcCu$  Films (oben) und eines 40 nm dicken  $F_{16}PcCu$  Films (unten). Beide Filme sind auf  $SiO_2$  gewachsen und besitzen Elektroden aus Gold mit einem Abstand von 40  $\mu m$ .



Die Ladungsträgerbeweglichkeit des 40 nm dicken Filmes lässt sich zu  $\mu_{\text{FET}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer Schwellspannung von  $V_{\text{th}} = 5,0 \text{ V}$  bestimmen. Das On/Off-Verhältnis beträgt 640. Für dünnere Filme konnten ähnliche Werte erreicht werden (siehe Abbildung 61). Die Ladungsträgerbeweglichkeit liegt etwas geringer bei  $\mu_{\text{FET}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei einer vergleichbaren Schwellspannung von  $V_{\text{th}} = 4,9 \text{ V}$  und einem etwas höheren On/Off-Verhältnis von  $\text{On/Off} = 2208$ . Diese Werte stimmen mit den aus den kontinuierlich gemessenen Werten während des Filmwachstumes ermittelten überein (siehe hierzu Abbildung 60).

#### 4.2.6. Schlussfolgerungen zu den schichtdickenabhängigen Messungen

Es konnte reproduzierbar gezeigt werden, dass bereits dünne Filme von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  im Bereich von 1,5 - 2 nm erste Leitungspfade ausbilden. Sobald das Maximum der Leitfähigkeit bei einer Schichtdicke von 6 - 7 nm erreicht ist, konnte eine konstante Ladungsträgerbeweglichkeit und eine konstante Schwellspannung trotz steigender Filmdicke gefunden werden. Bereits für ultra-dünne Filme konnte so ein Feldeffektverhalten nachgewiesen werden. Die in den schichtdickenabhängigen Messungen ermittelten Ladungsträgerbeweglichkeiten werden dabei durch Werte aus der Literatur für  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf unbehandeltem  $\text{SiO}_2$  bestätigt. In [38] ist für Bottom-Kontakt Transistoren eine Ladungsträgerbeweglichkeit von  $\mu_{\text{FET}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und in [37] für Top-Kontakt Transistoren eine Beweglichkeit von  $\mu_{\text{FET}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  berichtet worden (siehe hierzu auch Abschnitt 2.3.1).

In der Literatur zeigen strukturelle Untersuchungen von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Filmen auf  $\text{SiO}_2$  eine deutliche Abhängigkeit der Struktur des Filmes mit der Filmdicke [74]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der schichtdickenabhängigen Transistorkenngrößen weisen dabei auf einen klaren Zusammenhang mit den in der Literatur berichteten strukturellen Unterschieden hin. Es wurde gezeigt, dass  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  für die ersten zwei Monolagen nach der Ausbildung einer ungeordneten Grenzflächenlage in einer  $\beta_{\text{bilayer}}$ -Struktur auf  $\text{SiO}_2$  wächst. Danach geht diese in die  $\beta$ -Struktur über (vgl. Abschnitt 2.1.5). Die  $\beta$ -Struktur besteht dabei aus stehenden Molekülen in einer obliquen Anordnung mit einem Winkel von  $45^\circ$  zueinander. Die Moleküle in der  $\beta_{\text{bilayer}}$ -Struktur sind hingegen in parallelen Stapeln angeordnet. Die Moleküle innerhalb dieser Stapel besitzen dadurch einen wesentlich höheren Überlapp der  $\pi$ -Orbitale, als die Moleküle in der  $\beta$ -Struktur. In [74] wird vermutet, dass dieser strukturelle Unterschied einen Einfluss auf den Ladungstransport hat. Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen kann diese Vermutung bestätigt werden. Es zeigt sich, dass der Einfluss der Filmdicke auf die Ladungsträgerbeweglichkeit auf die ersten Monolagen begrenzt ist. Daher ist davon auszugehen, dass die  $\beta$ -Struktur keinen oder nur einen vernachlässigbar kleinen Anteil am aktiven Bereich des Transistors hat. Die Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb des Transistors wird somit nur durch Mole-

küle in der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur beeinflusst, bzw. ein Ladungstransport findet nur innerhalb der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur statt. Letzteres geht einher mit der hier verwendeten Bottom-Gate, Bottom-Kontakt Transistorgeometrie, in welcher die Anreicherung von Ladungsträgern in der Halbleiter-Isolator Grenzfläche genau in dieser  $\beta_{bilayer}$ -Struktur stattfindet.

### 4.3. Optische Absorptionsspektroskopie während des Filmwachstums

Messungen optischer Absorptionsspektren während des Filmwachstums von  $F_{16}PcCu$  auf Glassubstraten bei Raumtemperatur zeigten einen stetigen Anstieg der Absorption mit der Filmdicke (siehe Abbildung 62). Glas diente dabei als Modell für die  $SiO_2$ -Oberfläche der Siliziumwafer, da diese nicht transparent sind und somit nicht in Transmission gemessen werden konnten (siehe experimenteller Aufbau in Abschnitt 3.5). In Abbildung 62 ist die schichtdickenabhängige Absorbanz bis zu einer mittleren Filmdicke von 40 nm eines  $F_{16}PcCu$  Films dargestellt. Im Vergleich zum Lösungsmittelspektrum zeigt sich hierbei eine Aufspaltung der Absorptionsbanden durch eine intermolekulare Dipolkopplung der Moleküle (siehe Abschnitt 2.1.3). Die beiden Hauptabsorptionsbanden liegen bei 1,58 eV und 1,93 eV gegenüber 1,83 eV für die Absorption von  $F_{16}PcCu$  in Lösung.

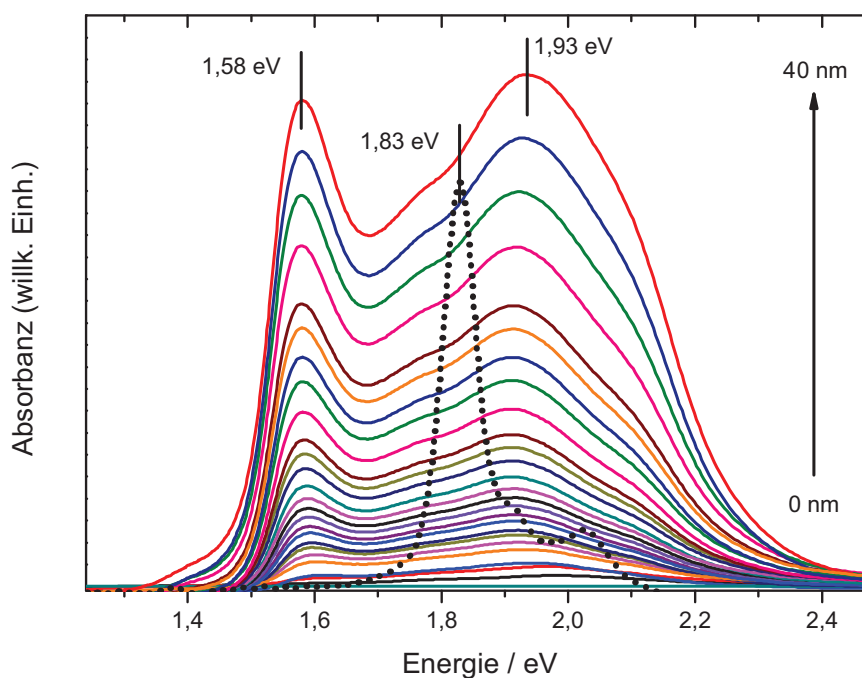


Abbildung 62: Schichtdickenabhängige Absorptionsspektren eines  $F_{16}PcCu$  Films auf Glas, welche während des Wachstums bis zu einer Filmdicke von 40 nm aufgenommen wurden. Das Lösungsmittelspektrum von  $F_{16}PcCu$  in Pyridin ist als gepunktete Linie eingezeichnet.

Betrachtet man hingegen sehr dünne Filme, fallen weitere Absorptionsbanden auf (siehe Abbildung 63):

Für Filme von 0,5 nm mittlerer Filmdicke zeigt sich ein einzelnes Maximum im Absorptionsspektrum bei 1,97 eV. Diese Absorptionsbande ist charakteristisch für  $F_{16}PcCu$  Moleküle in der

$\beta_{bilayer}$ -Struktur (siehe Abschnitt 2.1.5) [74][106][107][108]. Sie verschiebt sich leicht mit zunehmender Filmdicke zu niedrigeren Energien auf 1,91 eV (6 nm mittlere Filmdicke). Eine Verschiebung zu niedrigeren Energien kann durch den Übergang von zwei Monolagen zu drei und mehr bedingt werden. Das Verhältnis der Anzahl von Molekülen in einer Oberflächenlage zur Zahl von Molekülen in einer Volumenlage ändert sich dadurch. Daher muss neben der Wechselwirkung der Moleküle innerhalb der Monolage die Wechselwirkung der Moleküle von Monolage zu Monolage mitberücksichtigt werden (ähnlich der Lösungsmittelverschiebung) [109]. Weiterhin kommt es für höhere Monolagen zu einer verminderten Wechselwirkung mit dem Substrat [110][111][112].

Bei niedrigeren Energien (1,78 eV) ist eine Schulter in allen Absorptionsspektren erkennbar. Diese kann der Grenzflächenlage aus ungeordneten, liegenden  $F_{16}PcCu$  Molekülen zugeordnet werden [73][106][107].

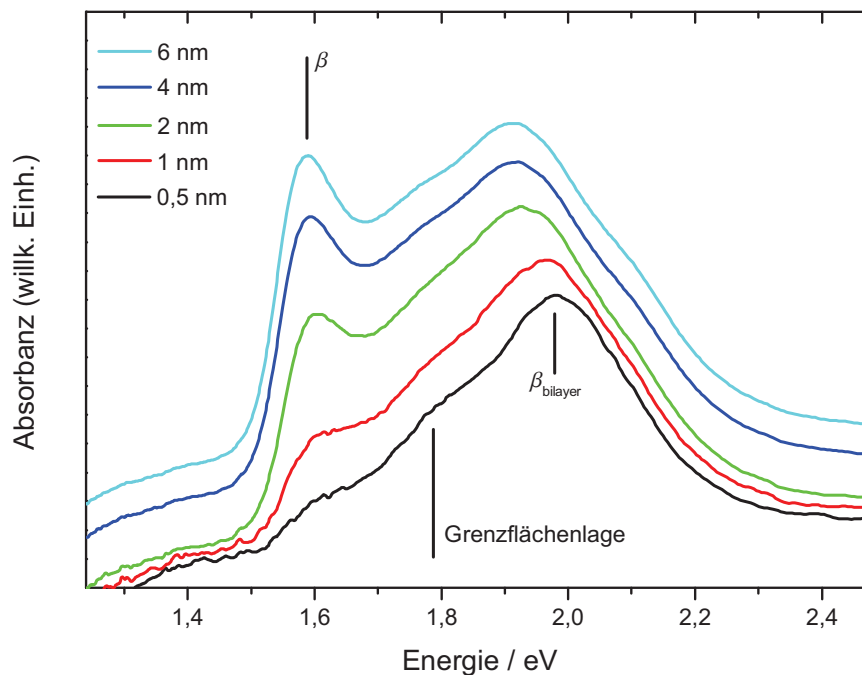


Abbildung 63: Ausgewählte Absorptionsspektren von  $F_{16}PcCu$  auf Glas, welche mit den Spektren aus Abbildung 62 übereinstimmen. Zur besseren Übersicht sind die Spektren vertikal versetzt dargestellt.

Mit steigender Filmdicke bildet sich ab 1 nm mittlerer Filmdicke eine weitere Schulter bei etwa 1,6 eV. Diese Absorptionsbande ist der  $\beta$ -Struktur (siehe Abschnitt 2.1.5) von  $F_{16}PcCu$  zuzuweisen [40][74], die auch schon in [106] und [107] für das Wachstum von  $F_{16}PcCu$  gefunden

wurde. Betrachtet man den Übergang von dünnen Filmen zu dickeren, stellt man fest, dass die charakteristische Bande für die  $\beta$ -Struktur mit steigender Filmdicke an Bedeutung zunimmt und sich etwas zu niedrigeren Energien von 1,60 eV (2 nm) auf 1,58 eV (40 nm) verschiebt.

Mit dem Ausbilden der  $\beta$ -Struktur tritt eine weitere Schulter bei 2,1 eV auf. Diese Bande ist mit der Bande bei 2,04 eV in [106] vergleichbar. Ihr Beitrag nimmt mit ansteigender Filmdicke zu. Dies führt zu einer Verschiebung des Maximums von 1,91 eV bei 6 nm mittlerer Filmdicke auf 1,93 eV bei 40 nm mittlerer Filmdicke. Ihre Ursache ist bis jetzt aber noch unklar, könnte jedoch durch einen Beitrag des ersten schwingungsangeregten Zustandes von  $F_{16}PcCu$  Monomeren erklärt werden (vergleiche 2,0 eV im Lösungsmittelspektrum). Das Absorptionsmaximum bei  $\sim 1,9$  eV setzt sich somit aus einem Beitrag von Molekülen der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur und der  $\beta$ -Struktur sowie von Oberflächenmolekülen der Inseln zusammen. Eine klare Zuordnung und Modellierung der Banden war hier leider nicht möglich.

Für dünne Filme von  $F_{16}PcCu$  auf Glas konnte durch diese Experimente innerhalb den ersten Monolagen das Wachstum in der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur nachgewiesen werden. Weiterhin ist darunter eine ungeordnete Grenzflächenlage auf dem Substrat zu erkennen. Für dickere Filme wachsen die Moleküle in der  $\beta$ -Struktur weiter, wie auch schon zuvor auf Alkalihalogeniden [113] und auf Glas [40] berichtet wurde. Der in den AFM-Aufnahmen gezeigte Morphologiewechsel, der Übergang vom Lagen- zum Inselwachstum, kann hierdurch direkt mit einem Strukturwechsel der Filme von der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur zur  $\beta$ -Struktur in Verbindung gebracht werden. Dies bestätigt die Vermutung aus den schichtdickenabhängigen elektrischen Messungen, in denen für dünne Filme ein Wachstum von Monolagen in der leitfähigeren  $\beta_{bilayer}$ -Struktur vermutet wurde auf welchen Inseln aus Molekülen in der schlechter leitfähigen  $\beta$ -Struktur weiterwachsen.

#### 4.4. Stabilität organischer Feldeffekttransistoren aus F<sub>16</sub>PcCu

Im Hinblick auf die Stabilität organischer Feldeffekttransistoren spielen der Einfluss von Luft und im Speziellen der des Luftsauerstoffes und Wasser eine wesentliche Rolle für deren Verwendung in realen Bauteilen. Dafür wurden Untersuchungen an den zuvor präparierten organischen Halbleiterfilmen durchgeführt. Dabei werden die Veränderungen der Transistorkenngrößen über die Zeit unter Ausschluss von Sauerstoff im Vakuum und unter Einfluss von synthetischer Luft betrachtet.

Die Lagerung des Transistors im Vakuum bei einem Basisdruck von  $10^{-7}$  mbar führt zu einem Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  und zu einem Absinken der Schwellspannung  $V_{Th}$ , wie in Abbildung 64 zu sehen. Dabei gibt der Nullpunkt der x-Achse in Abbildung 64 den Zeitpunkt der Belüftung der Vakuumkammer mit synthetischer Luft an. Negative Zeit bedeutet daher Lagerung im Vakuum und positive Zeit Lagerung an Luft. Dabei steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit für den in Abbildung 64 gezeigten 40 nm dicken F<sub>16</sub>PcCu Film innerhalb von 5 Tagen von  $\mu_{FET} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  leicht auf  $\mu_{FET} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  an. Dies kann durch das Ausheilen von strukturellen Defekten, im Speziellen in den ersten Monolagen an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche in welcher der Leitungs kanal sich befindet, erklärt werden. Neben dem Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit sinkt die Schwellspannung durch die Lagerung im Vakuum von  $V_{th} = 11,2 \text{ V}$  auf  $V_{th} = 9,8 \text{ V}$  aufgrund der verminderten Fallenzustandsdichte durch das Ausheilen von Defekten ab.

Der erste Wert der Ladungsträgerbeweglichkeit in der Abbildung weicht vom Verhalten der restlichen Werte ab. Dies liegt daran, dass die Messung zur Bestimmung dieses Wertes direkt nach dem Abscheiden des organischen Halbleiters durchgeführt wurde und dabei noch eine erhöhte Temperatur des Halbleiters durch den zuvor stattgefundenen Aufdampfprozess vorlag. Die Temperaturabhängigkeit der Hüpfleitfähigkeit zeigt bei höherer Temperatur eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit (siehe Abschnitt 2.1.1). Gleichzeitig besitzt die Schwellspannung einen niedrigeren Wert, da sich durch thermische Aktivierung eine größere Anzahl freier Ladungsträger im Halbleiter befinden.

Die Stabilität von F<sub>16</sub>PcCu Transistoren wurde bereits in der Literatur beschrieben [37][38][114]. Aber bei genauerer Betrachtung stellt man fest, dass  $\mu$  an Luft leicht absinkt und  $V_{Th}$  leicht ansteigt (siehe Abbildung 64). Die Veränderungen sind nur sehr gering, man kann daher von nahezu konstanten Werten sprechen. Für einen 40 nm dicken Film sinkt die Ladungsträgerbeweglichkeit von  $\mu_{FET} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  im Vakuum auf  $\mu_{FET} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  unter Einfluss synthetischer Luft ab. Dabei diffundiert Sauerstoff in den organischen Film ein und führt zu einer Erhöhung der Konzentration von tief liegenden Ladungsträgerfallen sowie zu strukturellen Defekten, wodurch es vermehrt zur Streuung an Störstellen kommt und durch die

höhere Anzahl an Ladungsträgerfallen zu einer geringeren Anzahl freier Ladungsträger. Bei einer Lagerung des Transistors von fünf Wochen an Luft führt dies zu einem weiteren Absinken der Ladungsträgerbeweglichkeit auf  $\mu_{\text{FET}} = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  sowie zu einem Anstieg der Schwellspannung von 7,6 V auf 11,2 V. Nach weiteren 4 - 5 Wochen zeigt sich eine Annäherung an einen konstanten Wert.

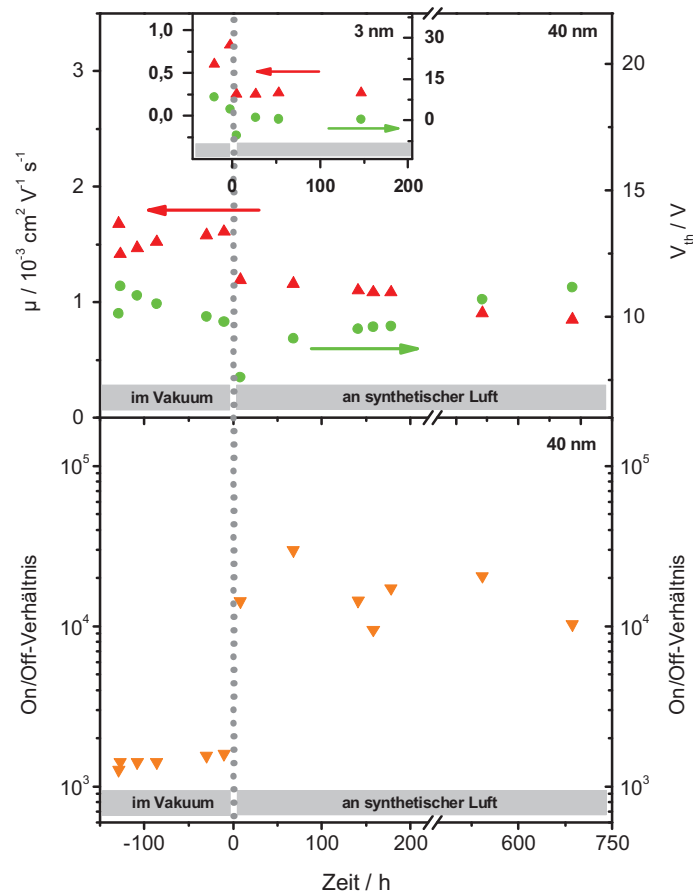


Abbildung 64: Stabilität eines 40 nm dicken  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Films. Abgebildet ist das Verhalten der Ladungsträgerbeweglichkeit (rot), und der Schwellspannung (grün) sowie das On/Off-Verhältnis bei Lagerung des Transistors im Vakuum und in Luft. Im oberen Teil ist das Verhalten eines 3 nm dicken  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Films dargestellt.

Funktionalität der präparierten Transistoren konnte auch nach über vier Wochen gezeigt werden. Weiterhin konnte sogar eine Verbesserung des On/Off-Verhältnisses um eine Größenordnung unter Einfluss von Sauerstoff festgestellt werden. Interessanterweise kommt es trotz einer niedrigeren Ladungsträgerbeweglichkeit und einer erhöhten Schwellspannung zu einem Anstieg des On/Off-Verhältnisses. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass der On-Strom, welcher durch den Leitungskanal direkt an der Grenzfläche mit dem Dielektrikum tief im Halbleiter



fließt, weniger beeinflusst wird als der Off-Strom, der durch die Leitung des gesamten Films auch an der Grenzfläche zur Luft bestimmt wird.

Ultradünne Filme zeigen hingegen schon eine wesentlich schnellere Stabilisierung an Luft, welches eine Voraussetzung für die Langzeitstabilität der Transistoren auf Basis von  $F_{16}PcCu$  als Halbleitermaterial ist. In Abbildung 64 ist im oberen Teil die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Schwellspannung eines 3 nm dicken  $F_{16}PcCu$  Films gezeigt. Durch die Lagerung im Vakuum kommt es hier zu einer Verbesserung der Ladungsträgerbeweglichkeit von  $\mu_{FET} = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf  $\mu_{FET} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  innerhalb eines Tages. Der Einfluss von Luft zeigt bereits nach weniger als einem Tag eine Stabilisierung der Ladungsträgerbeweglichkeit bei  $\mu_{FET} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und der Schwellspannung bei  $V_{th} = 0,4 \text{ V}$  gegenüber von bis zu 4 Wochen bei dickeren Filmen.

#### 4.5. Einfluss des elektrischen Feldes auf das Filmwachstum von F<sub>16</sub>PcCu

Für die schichtdickenabhängigen Messungen ist es notwendig, während des Abscheideprozesses ein elektrisches Feld zwischen Source- und Drain-Elektrode anzulegen. In der Literatur wurde gezeigt, dass elektrische Felder in der Größenordnung von 1000 - 2500 kV<sub>m</sub><sup>-1</sup> während des Aufdampfens bei einer Substrattemperatur von 150° C das Filmwachstum von Titanyl-Phthalocyanin auf Saphir und von Kupfer-Phthalocyanin auf KCl beeinflussen können [115][116]. Bei den hier durchgeführten Messungen lag das konstante elektrische Feld bei den Leitfähigkeitsmessungen zwar mit 250 kV<sub>m</sub><sup>-1</sup> weit unterhalb dieser elektrischen Feldstärke, aber eine mögliche Beeinflussung sollte ausgeschlossen bzw. diskutiert werden.

Untersuchungen von F<sub>16</sub>PcCu Filmen, deren Abscheidung bei angelegtem elektrischen Feld oder ohne elektrisches Feld durchgeführt wurden, zeigten in der Berechnung der Transistor-kenngrößen keinen erkennbaren Unterschied (siehe Tabelle 5). Die berechnete Ladungsträgerbeweglichkeit im linearen und im Sättigungsbereich sowie die Schwellspannung zeigen hier nur die üblichen Schwankungen von unterschiedlichen organischen Dünnschichten trotz möglichst gleichgestellten Präparationsbedingungen (vergleiche Abbildung 68).

F <sub>16</sub> PcCu	$\mu_{lin}$	$\mu_{sat}$	V <sub>th</sub>
<b>40 nm bei 250 kV<sub>m</sub><sup>-1</sup></b>			
<i>Goldkontakte</i>	$1,12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1,22 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	3,9 V
<b>50 nm bei 250 kV<sub>m</sub><sup>-1</sup></b>			
<i>Silberkontakte</i>	$1,60 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1,39 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	-13,3 V
<b>60 nm bei 0 kV<sub>m</sub><sup>-1</sup></b>			
<i>Goldkontakte</i>	$1,38 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1,42 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	7,3 V
<i>nach der Abscheidung</i>			
<b>60 nm bei 0 kV<sub>m</sub><sup>-1</sup></b>			
<i>Goldkontakte</i>	$1,43 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1,47 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	7,0 V
<i>1 Tag im Vakuum</i>			
<b>60 nm bei 0 kV<sub>m</sub><sup>-1</sup></b>			
<i>Goldkontakte</i>	$1,50 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1,53 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	6,6 V
<i>3 Tage im Vakuum</i>			

Tabelle 5: Vergleich der Ladungsträgerbeweglichkeit im linearen und im Sättigungsbereich sowie der Schwellspannung unterschiedlicher F<sub>16</sub>PcCu Transistoren, abgeschieden bei angelegtem elektrischem Feld zwischen den Source-Drain Elektroden und ohne.

Weiterhin hat sich in AFM-Messungen keine Veränderung zwischen Filmen, die mit anliegendem elektrischen Feld oder ohne angelegtem elektrischen Feld aufgedampft wurden, erkennen lassen. In Abbildung 65 sind zwei AFM-Aufnahmen von  $F_{16}PcCu$  Filmen abgebildet, welche mit angelegtem elektrischen Feld (rechts) oder ohne angelegtes elektrisches Feld (links) abgeschieden wurden. Die Elektroden befinden sich relativ zum Bild gesehen oberhalb und unterhalb der Aufnahme, wodurch das elektrische Feld während der Abscheidung vertikal zum Bild verlief. Es sind dabei keine Veränderungen der Filmbeschaffenheit auf einen möglichen Einfluss des elektrischen Feldes zurückzuführen. Es zeigt sich außerdem keine Vorzugsrichtung der Körner aufgrund der elektrischen Feldrichtung, sondern eine anisotrope Verteilung der nadel-förmigen Strukturen. Daher wird davon ausgegangen, dass die in dieser Arbeit durchgeführten Messung der Leitfähigkeit während des Filmwachstums die Morphologie des organischen Halbleiterfilms nicht beeinflusst.

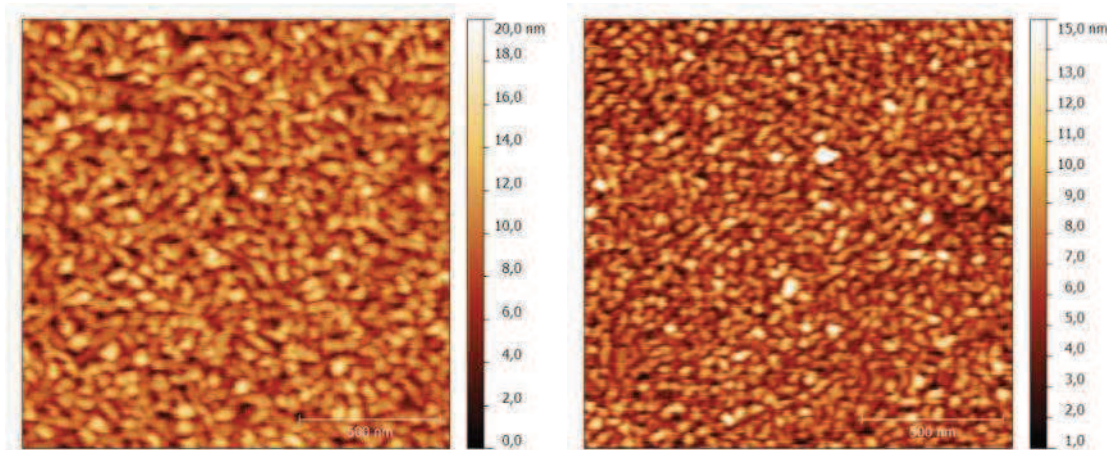


Abbildung 65: Im linken Bild ist eine AFM-Aufnahme eines 60 nm dicken  $F_{16}PcCu$  Films auf  $SiO_2$  zu sehen, bei welchem kein elektrisches Feld während des Abscheidens angelegt war. Rechts ist ein 50 nm dicker  $F_{16}PcCu$  Film mit angelegtem elektrischen Feld abgebildet. Es handelt sich bei beiden Abbildungen um einen Bildausschnitt zwischen den Source-Drain Elektroden, welche sich unterhalb und oberhalb des Bildes befinden. Das elektrische Feld verlief dadurch parallel zu den Bildkanten.

#### 4.6. Einfluss der Substrattemperatur auf das Filmwachstum von $F_{16}PcCu$

Im Gegensatz zum elektromagnetischen Feld spielt die Substrattemperatur  $T_{sub}$  während der Abscheidung von  $F_{16}PcCu$  eine entscheidende Rolle. In Abbildung 66 sind AFM-Aufnahmen von  $F_{16}PcCu$  Filmen gezeigt, welche bei unterschiedlicher Substrattemperatur abgeschieden wurden. Die Substrattemperatur wurde bei den gezeigten Aufnahmen von Raumtemperatur über  $75^\circ C$  und  $100^\circ C$  bis  $120^\circ C$  variiert. Die Bilder zeigen die typische anisotrope nadelförmige Struktur von perfluorierten Phthalocyanin Dünnschichten auf  $SiO_2$  [39][105][117]. Es kann festgestellt werden, dass sich mit steigender Substrattemperatur deutlich größere nadelförmige Strukturen bilden. Die Nadeln haben bei Raumtemperatur eine Länge von etwa 100 nm. Bei  $120^\circ C$  lassen sich hingegen bis zu 500 nm lange Körner finden.

Die Rauigkeit eines 50 nm dicken Films gewachsen bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 66 oben links) berechnet sich zu  $RMS = 2,4$  nm. Für einen 60 nm dicken bei  $75^\circ C$  gewachsenen Film (Abbildung 66 oben rechts) beträgt die Rauigkeit  $RMS = 2,6$  nm und  $RMS = 3,8$  nm ist die Rauigkeit des 75 nm dicken Films abgeschieden bei  $100^\circ C$  (Abbildung 66 Mitte links). Ein 50 nm dicker  $F_{16}PcCu$  Film abgeschieden bei einer Substrattemperatur von  $120^\circ C$  (Abbildung 66 unten links) besitzt hingegen einer geringere Rauigkeit von  $RMS = 1,9$  nm, ein geringerer Wert gegenüber den Filmen welche bei niedriger Substrattemperatur präpariert wurden. Die geringe Rauigkeit aller gezeigten Filme bei einer mittleren Filmdicke von  $> 50$  nm lässt auf glatte und homogene Filme und auf eine weit fortgeschrittene Perkolation der Nadeln schließen. Die Filme zeigen bis  $100^\circ C$  Substrattemperatur ein verstärktes Nadelwachstum mit größer werdenden Domänen. Eine erhöhte Substrattemperatur ermöglicht im Allgemeinen eine höhere Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche, wodurch es zur Bildung von größeren Strukturen kommt. Es wird eine höhere Ordnung innerhalb des Films erreicht.

In Abbildung 67 sind die Mittelwerte von Rauigkeiten für unterschiedliche Filmen aufgetragen. Es lässt sich dabei feststellen, dass mit steigender Substrattemperatur die Oberflächenrauigkeit der Filme bis zu  $T_{sub} = 100^\circ C$  zunimmt und danach sogar unterhalb von bei  $T_{sub} = RT$  gewachsenen Filmen liegt. Für sehr dünne Filme ( $< 8$  nm) zeigt sich weiterhin eine sehr geringe Rauigkeit wie sie schon in Abschnitt 4.2.1 beschrieben wurde. Die geringere Rauigkeit ( $RMS = 2,0$  nm) für Filme gewachsen bei  $T_{sub} = 120^\circ C$  gegenüber den anderen Filmen lässt auf eine weitaus höhere Perkolation der nadelförmigen Strukturen schließen (siehe Abbildung 67). Dabei geht man bei Filmen mit  $T_{sub} \leq 100^\circ C$  von einem Inselwachstum mit darunterliegenden Monolagen aus. Bei Filmen mit  $T_{sub} = 120^\circ C$  kann dabei von reinem Lagenwachstum ausgegangen werden, wobei nur die obersten Monolagen noch keinen geschlossenen Film bilden bzw. eine Art Inselwachstum aufweisen. Dieses Filmwachstum für Filme mit  $T_{sub} = 120^\circ C$  wird durch die Literatur bestätigt und wird in [105] für Filme über  $100^\circ C$  beschrieben.



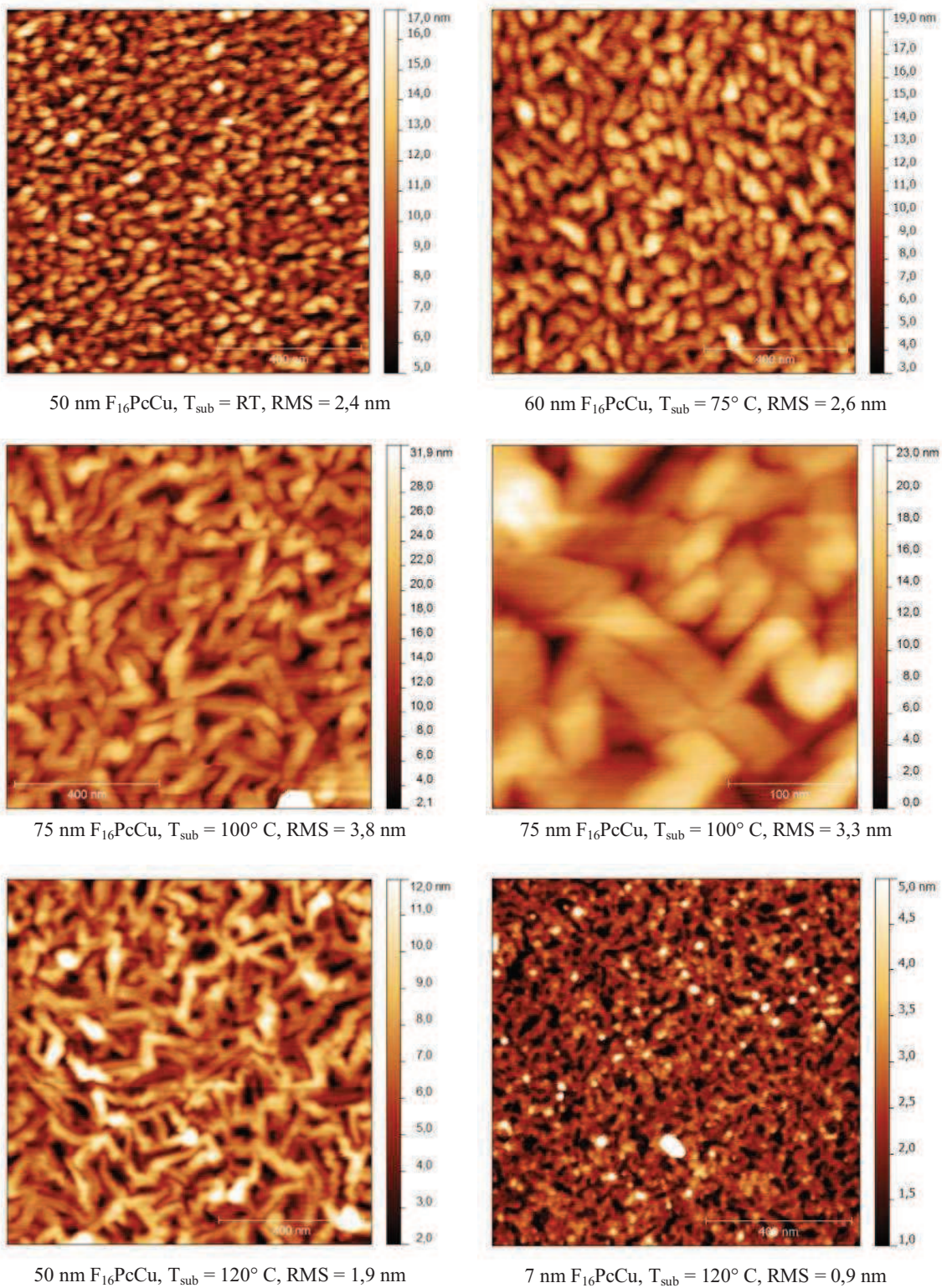


Abbildung 66: Temperatur abhängige AFM-Aufnahmen von  $F_{16}PcCu$  Filmen auf  $SiO_2$ . Mit zunehmender Substrattemperatur bilden sich dabei größere Körner/Kristalle. Oben links 50 nm dicker  $F_{16}PcCu$  Film abgeschieden bei Raumtemperatur, oben rechts 60 nm Film bei einer Substrattemperatur von  $75^\circ C$ , Mitte links 75 nm Film bei  $100^\circ C$ , Mitte rechts Vergrößerung des 75 nm Films bei  $100^\circ C$ , unten links 50 nm Film bei  $120^\circ C$ , unten rechts 7 nm Film bei  $120^\circ C$ . Die Aufnahmen wurden zwischen den Elektroden gemacht.

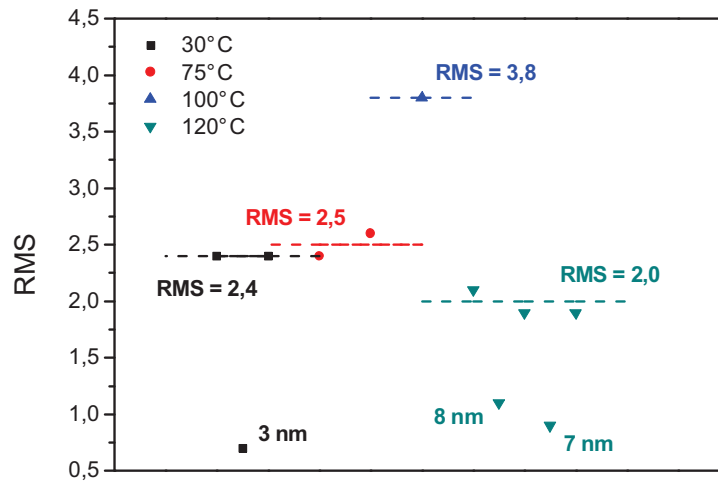


Abbildung 67: Übersicht der Oberflächenrauigkeit von  $F_{16}PcCu$  Filmen präpariert bei unterschiedlichen Substrattemperaturen. Die Halbleiterdicke variiert zwischen 40 - 75 nm. Die gestrichelten Linien geben jeweils den Mittelwert an. Im unteren Bereich sind die Rauigkeiten von sehr dünnen Filmen ( $< 8$  nm) angegeben. Diese Werte sind in der Mittelwertberechnung nicht mitberücksichtigt.

Die Steigerung der Größe der nadelförmigen Strukturen mit zunehmender Substrattemperatur geht einher mit einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit des organischen Dünnsfilms. Im Allgemeinen bedingen größere Kristalle weniger Grenzflächenfallen und eine höhere Ordnung solcher Filme resultiert in einer geringeren Anzahl von Defekten innerhalb des Halbleiters, wodurch die Ladungsträgerbeweglichkeit im Halbleiter zunimmt. Feldeffektmessungen zeigen eine Steigerung der Beweglichkeit in Abhängigkeit mit der Substrattemperatur (siehe Tabelle 6 und Abbildung 68). Der gemittelte Werte aus Abbildung 68 steigt dabei um fast eine Größenordnung von  $\mu_{FET} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei  $T_{sub} = RT$  auf  $\mu_{FET} = 12,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für  $T_{sub} = 120^\circ \text{ C}$  an. Diese Werte werden durch bereits beschriebene Werte in der Literatur bestätigt. Etwaige Abweichungen dazu können durch unterschiedliche Transistorgeometrien und Präparationsmethoden hervorgerufen werden. In der Literatur sind Ladungsträgerbeweglichkeiten für  $F_{16}PcCu$  Filme bei  $125^\circ \text{ C}$  Substrattemperatur von  $\mu_{FET} = 0,082 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Top-Kontakt Transistoren mit laminierten Elektroden [114] und  $\mu_{FET} = 0,03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  mit aufgedampfte Elektroden [37] beschrieben worden.

$F_{16}PcCu$	Filmdicke	Kontakte	$\mu_{lin}$	$\mu_{sat}$	$V_{th}$
<i>RT</i>	50 nm	40 $\mu m$ , Gold	$1,58 \cdot 10^{-3} cm^2/Vs$	$1,68 \cdot 10^{-3} cm^2/Vs$	3,9 V
75	60 nm	40 $\mu m$ , Gold	$2,39 \cdot 10^{-3} cm^2/Vs$	$3,69 \cdot 10^{-3} cm^2/Vs$	-6,6 V
120	50 nm	20 $\mu m$ , Gold	$10,98 \cdot 10^{-3} cm^2/Vs$	$12,99 \cdot 10^{-3} cm^2/Vs$	-5,1 V

Tabelle 6: Vergleich der Ladungsträgerbeweglichkeit und Schwellspannung in Abhängigkeit der Substrattemperatur während des Filmwachstums.

In Abbildung 68 wird ebenfalls deutlich, dass für Filme mit oder ohne angelegtes elektrisches Feld während dem Filmwachstum sowohl bei  $T_{sub} = RT$  als auch bei  $T_{sub} = 120^\circ C$  keine Unterschied in der Ladungsträgerbeweglichkeit festzustellen ist. Eine Beeinflussung des Filmwachstums durch das elektrische Feld kann auch hier ausgeschlossen werden.

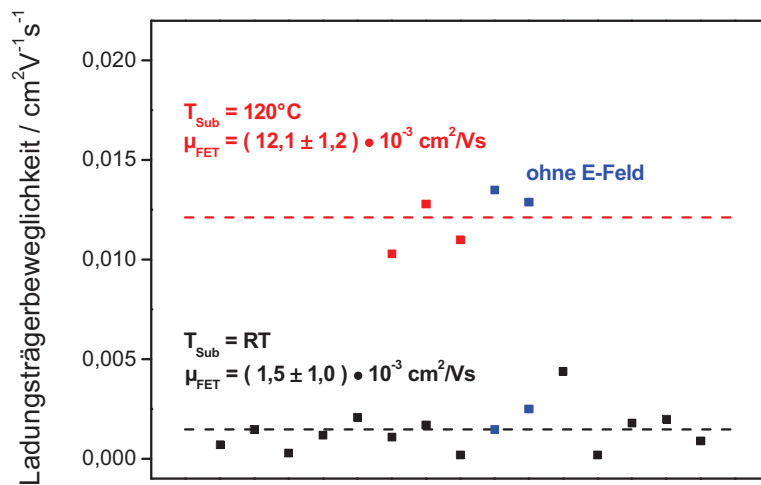


Abbildung 68: Reproduzierbarkeit von Transistoren aus  $F_{16}PcCu$ . Die Präparationsbedingungen sind hierbei alle vergleichbar und die Halbleiterdicke variiert zwischen 40 - 80 nm. In rot sind die Ladungsträgerbeweglichkeiten für Filme welche bei  $120^\circ C$  Substrattemperatur und in schwarz für Filme welche bei Raumtemperatur abgeschieden wurden aufgetragen. Die gestrichelte Linie gibt den jeweiligen Mittelwert an. In blau sind die Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $F_{16}PcCu$  Filmen dargestellt, welche ohne äußeres elektrisches Feld abgeschieden wurden (vergleiche Abschnitt 4.5).

Die Kennlinien eines bei  $120^\circ C$  präparierten Transistors in Abbildung 69 zeigen einen wesentlich größeren Sättigungsstrom gegenüber bei Raumtemperatur präparierten Transistoren (ver-



gleiche Abbildung 53). Die Transferkennlinie zeigt weiterhin einen um eine Größenordnung höheren On- als auch Off-Strom. Das On/Off-Verhältnis lässt sich aus Abbildung 69 zu  $\geq 10^4$  bestimmen. Die Schwellenspannung hingegen sinkt für Halbleiterfilme präpariert bei  $120^\circ\text{C}$  von 3,9 V (für  $T_{\text{sub}} = \text{RT}$ ) auf -5,1 V ab. Dies ähnelt dem Verhalten beim Wechsel des Kontaktmaterials von Gold- zu Silberelektroden (vergleiche Abschnitt 4.2).

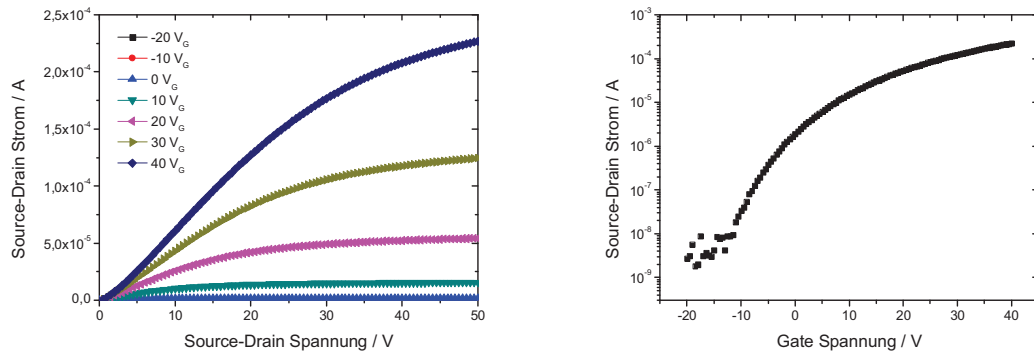


Abbildung 69: Ausgangs- und Transferkennlinie eines 50 nm dicken  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Films abge-schieden bei  $120^\circ\text{C}$  Substrattemperatur.

Untersucht man die Entwicklung des Stromes während der Abscheidung (siehe Abbildung 70), zeigt sich bei einer Substrattemperatur von  $120^\circ\text{C}$  ein anderes Verhalten als bei Raumtemperatur (vergleiche Abschnitt 4.2). Für dünne Filme ist innerhalb der ersten nm mittlerer Filmdicke kein Strom zwischen den Elektroden messbar. Erst ab einer mittleren Filmdicke von 5 - 6 nm bilden sich erste Leitungspfade aus. Dies entspricht 2 bis 3 ungeordneten Lagen aus liegenden Molekülen, welche nicht zum Stromtransport beitragen. Der Strom steigt danach mit zunehmender Filmdicke an. Ab einer mittleren Filmdicke von etwa 30 nm etabliert sich trotz zunehmender Filmdicke ein konstanter Strom zwischen den Elektroden. Es ist dabei kein Absinken des Stromes wie für Filme bei Raumtemperatur beobachtbar. Dies lässt vermuten, dass es nicht zu einer Umordnung von bereits abgeschlossenen Lagen und etablierten Leitungspfaden beim Wachstum von Inseln auf den geschlossenen Monolagen kommt. Weiterhin zeigt der konstante Strom, dass das Aufbringen von Molekülen keine zusätzlichen Leitungspfade bildet. Dies lässt auf ein Wachstum von isolierten Inseln vermuten.

Die Leitfähigkeit zeigt bei 16 – 17 nm einen maximalen Wert und sinkt danach wieder ab. Die Ladungsträgerbeweglichkeit nimmt ebenfalls bis 16 nm zu und geht dann in einen konstanten Wert über (siehe Abbildung 70). Dieser Punkt liegt wie für bei Raumtemperatur gewachsenen Filmen an der gleichen Stelle wie das Maximum der Leitfähigkeit.

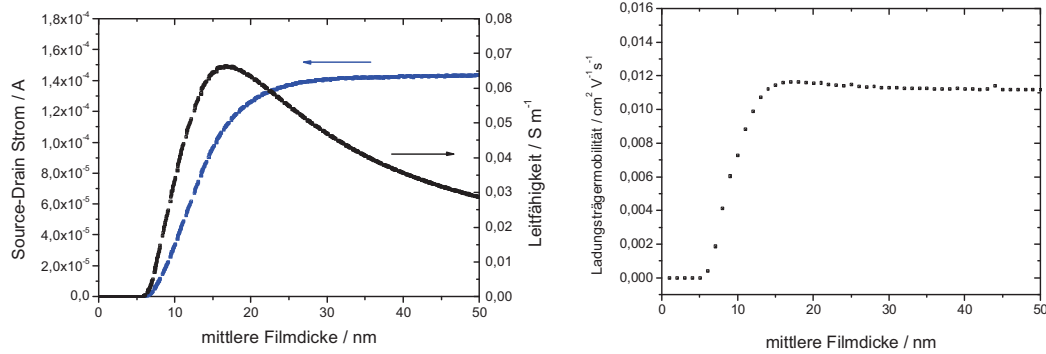


Abbildung 70: Leitfähigkeit (links) und Ladungsträgerbeweglichkeit (rechts) während des Filmwachstums von  $F_{16}PcCu$  bei einer Substrattemperatur von  $120^{\circ}C$ .

Betrachtet man die Oberfläche eines 7 nm dicken Films ( $T_{sub} = 120^{\circ}C$ ), besitzt dieser eine Rauigkeit von  $RMS = 0,9$  nm gegenüber der Rauigkeit von  $RMS = 1,9$  nm eines 50 nm dicken Films (siehe Abbildung 66 unten). Es ist deutlich ein lagenähnliches Wachstum und nicht ein inselförmiges Wachstum, wie bei dickeren Filmen in Abbildung 66 zu erkennen. Die Oberfläche bei 7 nm entspricht dabei interessanterweise der Morphologie und Oberflächenrauigkeit eines 3 nm dicken Films gewachsen bei Raumtemperatur (vergleiche Abbildung 58). Diese Vergleichbarkeit findet sich auch in den Leitfähigkeits- und Strommessungen wieder. Der Strom setzt bei etwa 5 - 6 nm gegenüber 1,5 - 2 nm für Filme bei Raumtemperatur ein. Dies entspricht einer Verschiebung von etwa 4 nm, vergleichbar mit dem Unterschied der AFM-Aufnahmen. Nach diesen ersten 1,5 - 2 nm folgt nach weiteren 4 nm mittlerer Filmdicke das Maximum der Leitfähigkeit im Falle für  $T_{sub} = RT$  bei 6 nm. Das Maximum der Leitfähigkeit verschiebt sich für  $T_{sub} = 120^{\circ}C$  jedoch zu höheren Filmdicken. Es befindet sich bei 16 - 17 nm mittlerer Filmdicke. Es kann hierbei davon ausgegangen werden, dass nicht nur 3 - 4 Monolagen ( $T_{sub} = RT$ ) sondern 6 - 7 Monolagen aufwachsen, bevor der Übergang zum Inselwachstum beginnt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die  $F_{16}PcCu$  Filme bei höherer Substrattemperatur größere Kristalle bilden. Dies resultiert in eine höherer Ladungsträgerbeweglichkeit, da die gesamte Fallenzustandsdichte (Fallen durch Defekte innerhalb der Körner und Grenzflächenfallen) abnimmt. Weiterhin steigen der Off-Strom sowie die Leitfähigkeit des Transistors. Die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit führt jedoch auch zu einem hohen On-Strom, wodurch wiederum ein großes On/Off-Verhältnis zustande kommt. Durch die hohe Anzahl an Ladungsträgern kommt es zu einer Reduzierung der Schwellspannung.

#### **4.7. Einfluss von Kontaktwiderständen und Defekten innerhalb von OFETs**

Um das Verhalten von organischen Feldeffekttransistoren genauer zu untersuchen und Abweichungen der Transistorkennlinien vom idealen MOSFET Verlauf zu verstehen (vergleiche Kapitel 2.2), werden in diesem Kapitel Defekte innerhalb der Transistorgeometrie und Ladungsträgerinjektionsbarrieren simuliert und mit experimentellen Messungen verglichen. Dabei können Defekte innerhalb der Transistorgeometrie ungewollte Leckströme innerhalb des Transistor hervorrufen und führen dadurch zu veränderten Transistorkennlinien. Injektionsbarrieren für Ladungsträger von der Elektrode in den Halbleiter zeigen einen nichtlinearen Verlauf der Ausgangskennlinie und erschweren die Berechnung der Ladungsträgerbeweglichkeit aus der Ausgangskennlinie des Transistors nach Abschnitt 2.2.3.

Im ersten Teil (4.7.1) werden Simulationen von Defekten und Injektionsbarrieren auf einfache Art mit dem Schaltungssimulationsprogramm LTSpice gezeigt. Danach in 4.7.2 werden Messungen an unterschiedlichen Metallelektroden diskutiert und abschließend in 4.7.3 eine Modellierung der Transistorkennlinie mit Injektionsbarrieren und nichtlinearem Kennlinienverlauf durchgeführt.

##### **4.7.1. Auswirkungen von Leckströmen und Defekten auf die Transistorkennlinien**

Für die qualitative Betrachtung der Transistorkennlinien wurden Simulationen mit Hilfe eines SPICE Simulators für elektronische Schaltungen durchgeführt. Ziel war es, Defekte innerhalb der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Transistorkontaktstruktur zu beschreiben und ihre Ursache erkennen zu können, um Verbesserungen an der Prozessierung der Transistoren gezielter durchführen zu können.

Mit Hilfe von LTSpice (siehe Abschnitt 2.4.8) wurden Leckströme und deren Auswirkung auf die Kennlinien eines Transistors simuliert. Hierfür wurde ein einfaches Widerstandsmodell zu einem standardisierten Feldeffekttransistor hinzugefügt. In Abbildung 71 ist der Schaltungsplan abgebildet. Die Widerstände R1, R2 und R3 dienen zur Beschreibung von Leitungswiderständen und Kontaktwiderständen an der Source-, Drain- und Gate-Elektrode des Transistors M1 (Typ NMOS). V1 und V2 stellen die variablen Spannungsquellen für  $V_G$  und  $V_D$  da. Mit Hilfe des Widerstandes R4 kann die Eigenleitung des Halbleiters, in diesem Falle des  $F_{16}PcCu$  Films, variiert werden. Die Widerstände R5 und R6 dienen zur Simulation von Leckströmen durch das Gate-Dielektrikum von Source nach Gate und von Drain nach Gate. Hierdurch kann auf die Qualität der Isolationsschicht geschlossen werden. In Abbildung 71 rechts ist die Ausgangskennlinie des Transistors M1 ohne Defekte abgebildet, die Widerstände R4, R5 und R6 sind hochohmig und R1, R2 und R3 sind niederohmig. Die erhaltene Kurvenschar entspricht sehr gut

dem erwarteten MOSFET-Verhalten (siehe Kapitel 2.2) und zeigt die Eignung der gewählten Schaltung für die angestrebte Simulation.

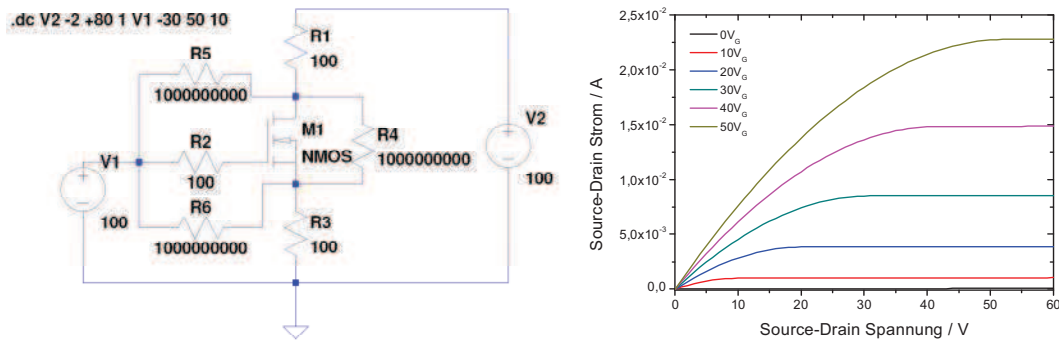


Abbildung 71: Schaltungsaufbau zur Simulation von Leckströmen innerhalb eines Transistors (links). Die Widerstände R1, R2 und R3 dienen zur Simulation von Kontaktwiderständen, wohingegen R4, R5 und R6 Leckströme innerhalb des Transistors simulieren. Die Zahlen am jeweiligen R geben den Widerstand in  $\Omega$  an. Auf der rechten Seite ist die simulierte Ausgangskennlinie des NMOS Transistors M1 ohne Leckströme und Defekte in der Struktur dargestellt (R4, R5 und R6 sind hochohmig).

In Abbildung 72 sind die möglichen Defekte durch rote Pfeile in der Transistorstruktur aufgezeigt. Häufig traten dabei Defekte zwischen den Source- oder Drain-Elektroden und der Gate-Elektrode auf. Die thermisch gewachsene Siliziumdioxidschicht auf dem Si-Wafer besaß häufig Defekte und führte zu Leckströmen bis hin zu Kurzschlüssen. Die Defekte sind auf Unreinheiten im Silizium oder auch auf Verschmutzungen der Oberfläche zurückzuführen, welche beim thermischen Oxidieren der Wafer mit in die Oxidschicht eingebaut wurden. Des Weiteren wurden auch polymere Dielektrika verwendet, welche auf Grund ihrer Präparation aus einer Lösung oft Verunreinigungen und dadurch Defekte enthielten.

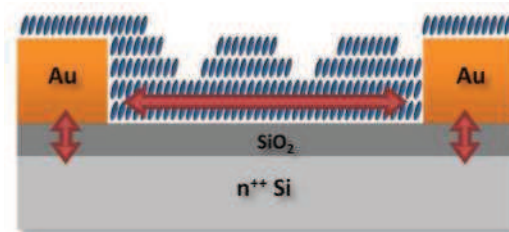


Abbildung 72: Abbildung der möglichen Defekte innerhalb eines Dünnschichttransistors. Die roten Pfeile markieren dabei die Richtungen der parasitären Ströme.

Als Beispiel sind mittels Mikroskop beobachtete Defekte in der Oxidschicht und den Source-, Drain-Elektroden in Abbildung 73 gezeigt. In den oberen beiden Bildern stellen die hellgrünen Strukturen die metallischen Interdigitalelektroden dar und die dunklere Bereich die  $\text{SiO}_2$  Oberfläche. Die gesamte Oberfläche ist hier mit einem 50 nm dicken  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Film belegt. Dies führt zu der hellgrünen Farbe der Goldelektroden. Im unteren linken Bild zeigen die blauen Streifen  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf  $\text{SiO}_2$  und die dunkel gelben Streifen die Goldelektroden. Das Bild unten rechts zeigt ein unbeschichtetes Substrat. Auch hier stellen die helleren Strukturen die Goldelektroden und die dunkleren die  $\text{SiO}_2$  Oberfläche dar.

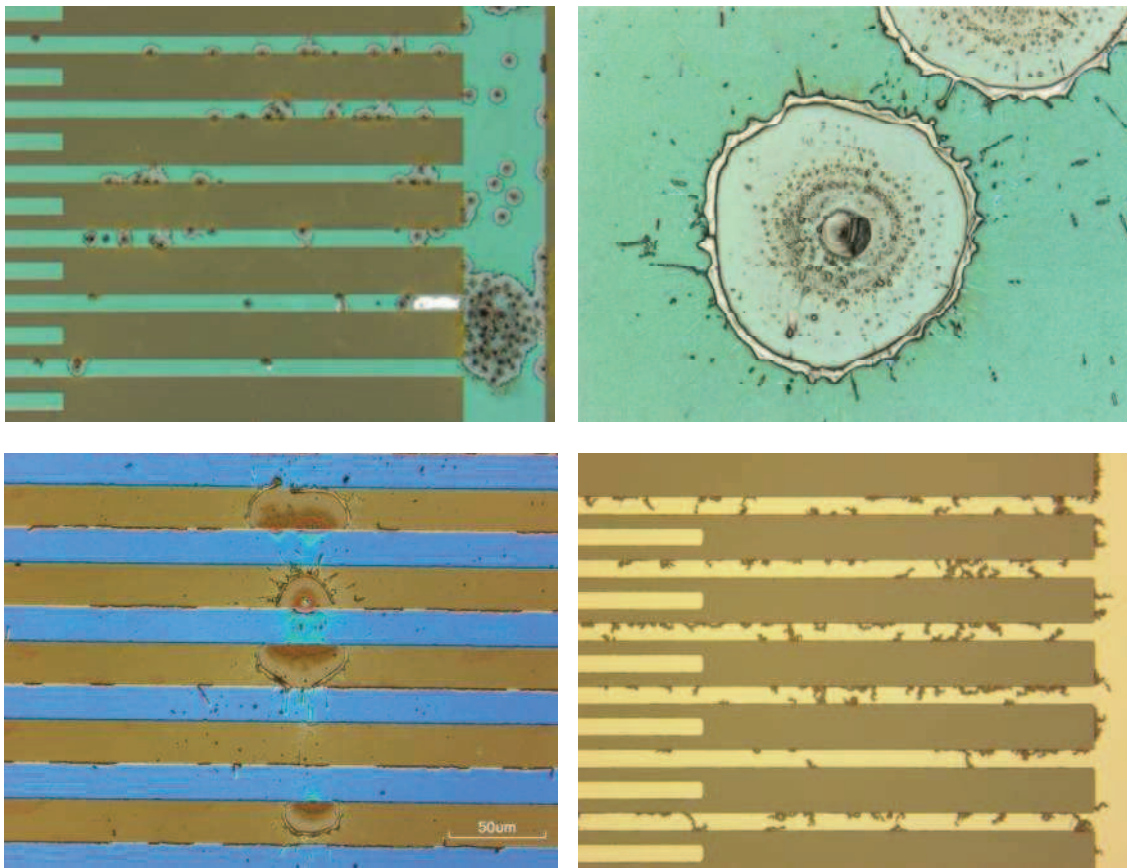


Abbildung 73: Konfokale Lasermikroskopaufnahmen von Defekten in der Transistorstruktur: Oben und unten links sind Defekte in der Oxidschicht zu sehen. Es sind förmlich Löcher ins Oxid gesprengt. Deutlich ist das weggesprengte Elektrodenmaterial zu erkennen. Unten rechts sind aufgrund von angelegter Source-Drain Spannung viele Defekte in den Elektroden erkennbar.

Deutlich sind in den oberen und im linken unteren Bild kraterförmige Defekte in der Oxidschicht zu sehen. Diese treten durch Anlegen einer Spannung über die Elektroden auf. Es kommt zu einem Kurzschluss der Source-, bzw. Drain-Elektrode mit der darunter liegenden Gate-Elektrode. Es wird vermutet, dass anfänglich geringe Leckströme von der Elektrode durch den Isolator zur darunterliegenden Gate-Elektrode aufgrund strukturelle Defekte in der Oxid-

schicht fließen. Es kommt durch das Fließen des Leckstroms bei hohem Widerstand zu einer lokalen Erwärmung, woraufhin es dann offenbar plötzlich zu einer thermischen Ausdehnung kommt, die zum Teil deutlich durch ein Knacken wahrgenommen werden konnte. Das Substrat ist in diesem Fall von der obenliegenden Elektrode zur unten liegenden Gate-Elektrode kurzgeschlossen und dadurch unbrauchbar. Die genaue Ursache für diese lokale Zerstörung bleibt jedoch unklar.

In Abbildung 73 (unten rechts), ist noch ein anderer Defekt zu sehen. Durch Anlegen einer Spannung sind hier Defekte an den Elektroden selbst entstanden. Diese sind sogar noch vor Aufbringen des Halbleiters aufgetreten. Im Bild sind beschädigte Goldelektroden auf dem dunkleren  $\text{SiO}_2$  zu sehen. Die Defekte, die wie Risse in der Metallschicht aussehen, zerstören den durchgängigen Metallfilm. Die Finger der Elektroden haben dadurch keinen Kontakt mehr. Das Substrat ist teilweise oder ganz beschädigt. Die Ursache für diesen Defekt kann eventuell auf die große Mobilität von Goldclustern zurückgeführt werden. Aufgrund der anliegenden Spannung zwischen Source- und Drain-Elektrode fließt selbst ohne Halbleiter ein geringer Strom ( $< 1 \text{ pA}$ ) über die schlecht leitfähige Siliziumdioxidoberfläche. Der Strom ist dabei abhängig von der Qualität der Oxidschicht und der Reinheit der Oberfläche, welche durch die Reinigung des Substrates und das vorherrschende Vakuum bedingt wird. Der Metallfilm hat nur eine sehr geringe Dicke von etwa 50 nm und der elektrische Strom fließt daher nur an den Außenrändern der Elektroden. Aufgrund unterschiedlicher elektrischer Widerstände innerhalb des Metallfilms kann es lokalisiert zu erhöhten Temperaturen kommen. Dadurch wird die Mobilität der Metallcluster erhöht und es kommt zu Defekten im Metallfilm. Ursache hierfür könnte eine Elektromigration der Metallclustern sein.

Wesentlich kleinere Defekte führen nicht zu vollständig zerstörten Substraten wie in Abbildung 73 gezeigt, sondern zu einem charakteristischen veränderten Verlauf der Transistorkennlinien. In Abbildung 74 sind die Ausgangskennlinienfelder von Transistoren mit minimalen Defekten bzw. Leckströmen abgebildet. Diese wurden mit Hilfe des in Abbildung 71 gezeigten Schaltungsmodells simuliert und ihnen entsprechenden realen Messungen gegenübergestellt. Dabei sind vier unterschiedliche Leckströme innerhalb des Transistors betrachtet worden. Erstens, eine erhöhte Eigenleitfähigkeit des Halbleiters, simuliert über einen kleinen parallelen Widerstand  $R_4$ , ist in Abbildung 74 (a) dargestellt. Zweitens, die Ausgangskennlinie eines Leckstroms von der Drain- zur Gate-Elektrode befindet sich in (b). Der Widerstand  $R_5$  ist hier für die Simulation niederohmig gesetzt worden. Drittens, der Einfluss eines Leckstroms von der Source- zur Gate-Elektrode wurde durch den Widerstand  $R_6$  simuliert und ist in Abbildung 74 (c) zu sehen. Viertens, in (d) ist die Simulation eines kombinierten Leckstroms zwischen Source und Gate sowie zwischen Drain und Gate abgebildet. Die Widerstände  $R_5$  und  $R_6$  sind hierfür niederohmig gesetzt worden.



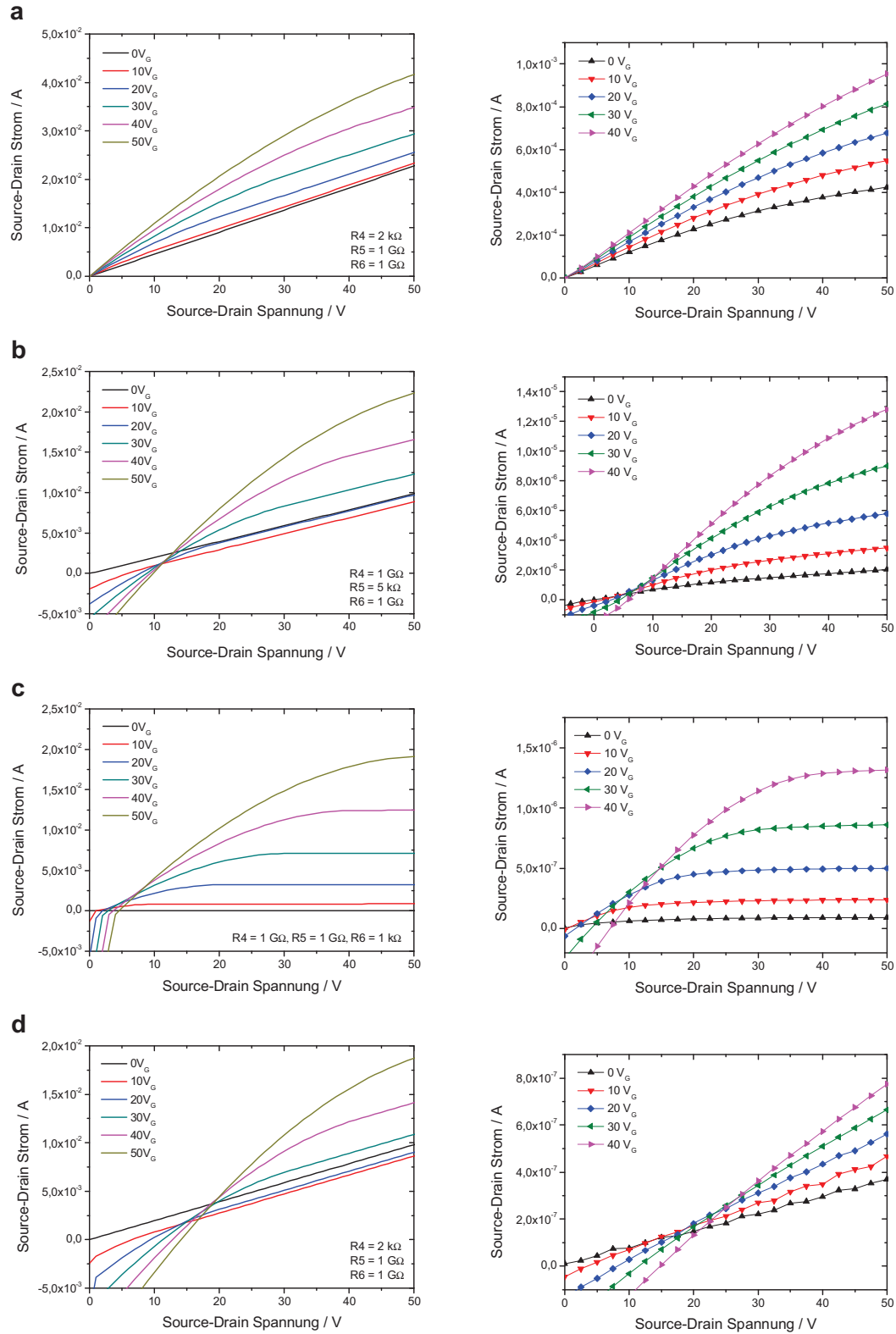


Abbildung 74: Simulation der Ausgangskennlinien mit unterschiedlichen Leckströmen in einem Dünnschichttransistor (linke Spalte) gegenüber gemessenen Ausgangskennlinien (rechte Spalte). Es sind vier unterschiedliche Arten aufgeführt: (a) die Eigenleitfähigkeit des Halbleiters (über  $R4$ ), (b) ein Leckstrom zwischen Drain- und Gate-Elektrode (Widerstand  $R5$ ), (c) zwischen Source und Gate (Widerstand  $R6$ ) und (d) eine Kombination der beiden vorherigen (Widerstand  $R5$  &  $R6$ ). Vergleiche dazu Abbildung 71 und Abbildung 72.



Für eine erhöhte Eigenleitfähigkeit des Halbleiters zeigt sich die Addition eines parallelen Stromes zu dem bereits durch den aktiven Halbleiterkanal fließenden Strom. Dies wird durch einen mit der Spannung stetig ansteigenden Strom gekennzeichnet. Ein Leckstrom zwischen Drain- und Gate-Elektrode führt zu einer Verschiebung des Ursprungs, dem Schnittpunkt der Strom-Spannungskennlinien, zu positiven Drain-Spannungen und einem linearen Anstieg der gesamten Kennlinien. Ein Leckstrom zwischen Source- und Gate-Elektrode führt nur zu geringen Veränderungen gegenüber der ursprünglichen Ausgangskennlinie (siehe Abbildung 71). Es hebt sich hierbei der Schnittpunkt der Strom-Spannungskennlinien auf. Diese sind jeweils in Abhängigkeit ihrer zugehörigen Gate-Spannung zu positiven Drain-Spannungen verschoben. Es findet keine Addition der Ausgangskennlinie mit einem linearen Strom statt, sondern der Sättigungsstrom verläuft hier weiterhin konstant. Eine Kombination von Leckströmen der oberen Elektroden zur unteren Gate-Elektrode führt zu einer Superposition der beiden einzelnen Effekte. Es kommt zu einem linearen Anstieg aller Strom-Spannungskurven, welche zudem noch in Richtung positiver Gate-Spannungen verschoben sind. Es macht den Eindruck, dass der Schnittpunkt der Linien zu positiven Spannungen und positiven Strömen verschoben scheint.

Alles in allem behält die Ausgangskennlinie ihre charakteristische Form bei. Es ist der für kleine Drain-Spannungen lineare Anstieg erkennbar, welcher für größere Drain-Spannungen in eine Sättigung übergeht. Ein nichtlinearer Verlauf für kleine Drain-Spannungen, wie er durch Injektionsbarrieren für Ladungsträger hervorgerufen wird (siehe weiter unten), wird hier nicht beobachtet.

Für das Verhalten von Injektionsbarrieren wurde der Schaltungsaufbau für die Simulation verändert. Es wird dem Transistor an der Source-Elektrode eine Schottky-Diode vorgeschaltet (siehe Abbildung 75). Da es sich hierbei um einen Metall-Halbleiter-Kontakt handelt, soll dies eine Ladungsträgerinjektionsbarriere zwischen Elektrode und organischem Halbleiter simulieren.

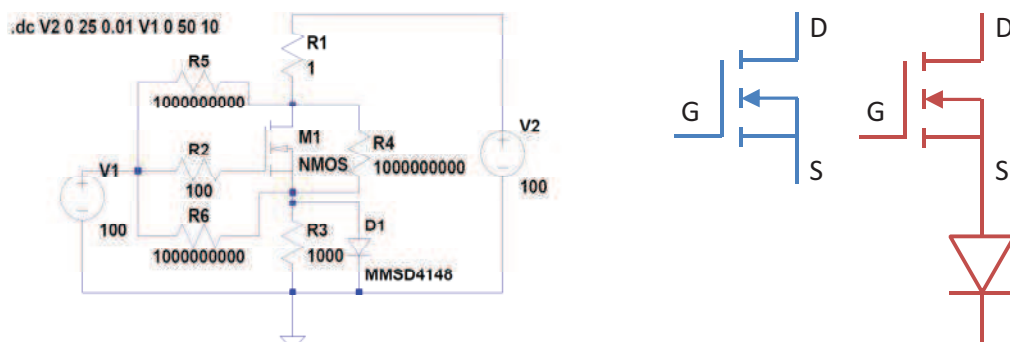


Abbildung 75: Schaltungsaufbau zur Simulation einer Injektionsbarriere innerhalb eines Transistors. Dem Transistor wird eine Schottky-Diode vorgeschaltet.

Schaut man sich die simulierte Ausgangskennlinien in Abbildung 76 an, sieht man einen deutlichen nichtlinearen Verlauf der Strom-Spannungskennlinie für kleine Drain-Spannungen, wie er für Injektionsbarrieren auftritt (vergleiche experimentelle Werte in Abschnitt 4.7.3). In der Abbildung ist in blau die Ausgangskennlinie ohne und in rot mit vorgeschalteter Schottky-Diode dargestellt. Der rechte Graph zeigt dabei eine Vergrößerung des Linken.

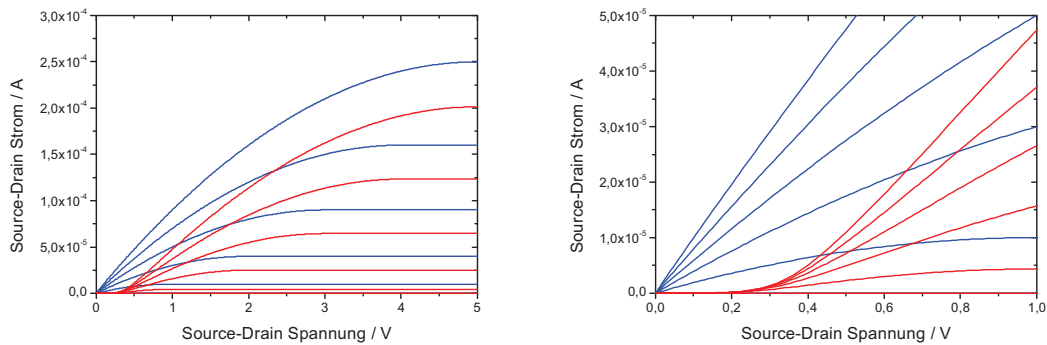


Abbildung 76: Simulierte Ausgangskennlinien eines Transistors mit vorgeschalteter Schottky-Diode (rote Kurve) oder ohne Diode (blaue Kurve). Es ist deutlich ein nichtlinearer Verlauf erkennbar.

Durch die durchgeführten Simulationen von Defekten und Injektionsbarrieren können Abweichungen der Ausgangskennlinien eines Transistors vom theoretischen MOSFET Kurvenverlauf qualitativ bestimmten Ursachen zugeordnet werden. Der Kurvenverlauf der Ausgangskennlinie lässt durch bestimmte Leckströme Schlüsse auf die Qualität des Isolators, des Gate-Dielektrikums, zu. Jedoch können keine Aussagen über die Höhe von Injektionsbarrieren getroffen werden. Das Verhalten von Ladungsträgerinjektionsbarrieren wird daher im folgenden Kapitel näher beschrieben. Weiterhin wird unter Berücksichtigung der durchgeführten Simulationen zu Injektionsbarrieren die Berechnung von äquivalenten Barrierenhöhen nach dem Schottky-Modell an realen Transistoren durchgeführt.

#### 4.7.2. Modellierung der Transistorkennlinien mit energetischen Barrieren

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Auswirkungen von Leckströmen und Injektionsbarrieren auf das Verhalten von Transistorkennlinien qualitativ betrachtet. Im Folgenden soll nun das nichtlineare Verhalten von Ausgangskennlinien, welches durch energetische Injektionsbarrieren hervorgerufen wird exakter beschrieben werden. Dazu erfolgt die Beschreibung des Drain-Stromes über eine zusätzliche Schottky-Barriere am Metall-Halbleiterkontakt. Dafür wurden in Mathematika Berechnungen und Simulationen der Transistorausgangskennlinien durchgeführt. Unterschiedliche Barrierehöhen können dadurch simuliert und den gemessenen Ausgangskennlinien zugeordnet werden.

Der Drain-Strom in Abhängigkeit der Drain-Spannung  $U$  ergibt sich für Feldeffekttransistoren nach [1] und [54] im linearen Bereich  $I_{ds}(U)$  und im Sättigungsbereich  $I_{sat}(U)$  zu:

$$I_{ds}(U) = \frac{Z}{L} C_i \mu \left( (V_G - V_{Th}) - \frac{U}{2} \right) U \quad \text{für } V_D < V_G - V_{Th} \quad (27)$$

$$I_{sat}(U) = \frac{Z}{2L} C_i \mu (V_G - V_{Th})^2 \quad \text{für } V_D > V_G - V_{Th} \quad (28)$$

Zur Beschreibung des Metall-Halbleiterkontaktes ist nach dem Schottky-Modell der Stromfluss von der Metallelektrode zum Halbleiter folgendermaßen definiert [1]:

$$J_{M \rightarrow S} = -A^* T^2 e^{-\frac{q\varphi}{kT}} \quad (29)$$

$$\text{mit } A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \sim 120 \frac{A}{cm^2 K^2} \quad (30)$$

Wobei  $\varphi$  die Barrierenhöhe angibt und  $A^*$  die effektive Richardson-Konstante darstellt. Nach Iwamoto et. al [118] kann man den Kontaktwiderstand für Top-Kontakt Transistoren nach dem Ohmschen Gesetz mit dem spezifischen Widerstand  $\rho$  beschreiben:

$$R = \rho \frac{X}{S} \quad (31)$$

Dabei stellt  $S$  die effektive Injektionsfläche und  $X$  die Potentialabfalllänge dar. Die Fläche  $S$  ist für Bottom-Kontakt Transistoren definiert durch die Kanalweite  $W$  multipliziert mit der Filmdicke  $D$  des Halbleiters (meist 50 nm oder 25 nm) bzw. der Elektrodendicke (meist 50 nm). Daher ergibt sich  $S$  zu:

$$S = W \cdot D \quad (32)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (31) und Umformen erhält man für den Injektionswiderstand  $R_{\text{inj}}$  in Form einer Schottky-Barriere und unter Berücksichtigung der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Bildladungseffekte folgenden Ausdruck:

$$R_{\text{inj}} = \frac{k T}{q} 2 \sqrt{\frac{q U}{4 \pi e_0 e_r X}} e^{-\frac{\sqrt{\frac{q U}{4 \pi e_0 e_r X}}}{k T}} \frac{X}{S} \frac{1}{A T^2} e^{\frac{\phi}{k T}} \quad (33)$$

Die Simulation des elektrischen Gesamtstroms durch einen Feldeffekttransistor kann durch die Berechnung des Widerstandnetzwerkes (Gleichung (24) in Abschnitt 2.3) durchgeführt werden. In Abbildung 77 ist das Ergebnis der Simulation, der Vergleich einer Ausgangskennlinie mit Injektionsbarriere (rot) und mit reinem ohmschen Kontakt (blau), dargestellt. Es ist deutlich ein nichtlinearer Verlauf für Injektionsbarrieren bei kleinen Source-Drain Spannungen erkennbar. Unterschiedlich große Injektionsbarrieren führen außerdem zu einem stärkeren nichtlinearen Verlauf und zu einem Absinken des Sättigungsstrom mit steigender Injektionsbarriere (siehe Abbildung 77 rechts). Bei den Simulationen sind in Abbildung 77 bis auf die Injektionsbarriere alle anderen Parameter konstant gehalten worden.

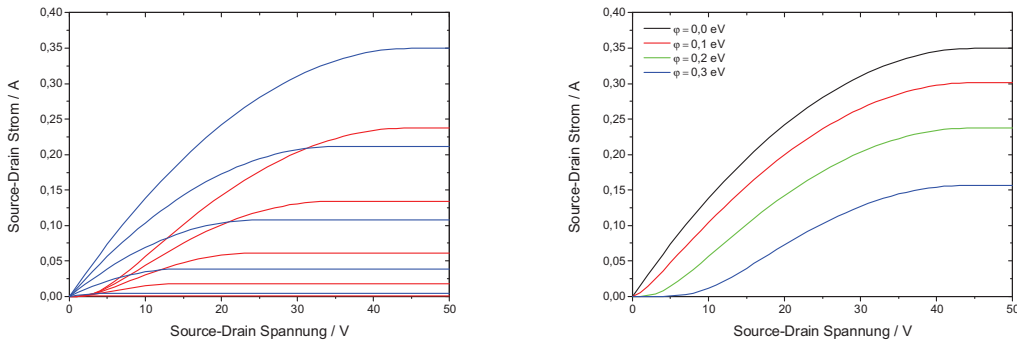


Abbildung 77: Simulation der Transistorausgangskennlinie mit einer Injektionsbarriere von  $\phi = 0,2 \text{ eV}$  (rot, linker Graph) im Vergleich zu einem Metall-Halbleiter-Kontakt ohne Barriere (blau, linker Graph). Im rechten Graph ist die Simulation unterschiedlicher Injektionsbarrieren bei einer Gate Spannung von 50 V für Barrierehöhen von  $\phi = 0,0 \text{ eV}$ ,  $\phi = 0,1 \text{ eV}$ ,  $\phi = 0,2 \text{ eV}$  und  $\phi = 0,3 \text{ eV}$  abgebildet.

In Abbildung 78 sind die Ausgangskennlinien für Transistoren mit unterschiedlichen Injektionsbarrieren abgebildet. Die Barrierenhöhe wurde hierbei von  $\phi = 0,0 \text{ eV}$  (oben links),  $\phi = 0,1 \text{ eV}$  (oben rechts),  $\phi = 0,2 \text{ eV}$  (unten links) bis  $\phi = 0,3 \text{ eV}$  (unten rechts) variiert. Aus

diesen Simulationen ist ersichtlich, dass die Berechnung der Ladungsträgerbeweglichkeit nach den in Abschnitt 2.2.3 gezeigten Methoden bei einem nichtlinearen Verlauf der Kurve nur falsche Ergebnisse liefert, da durch die nicht berücksichtigte Barriere die Werte beeinflusst werden. Die eigentliche Ladungsträgerbeweglichkeit als Materialgröße lässt sich daher nur aus der Simulation mit einer Injektionsbarriere bestimmen (siehe nachfolgenden Abschnitt).

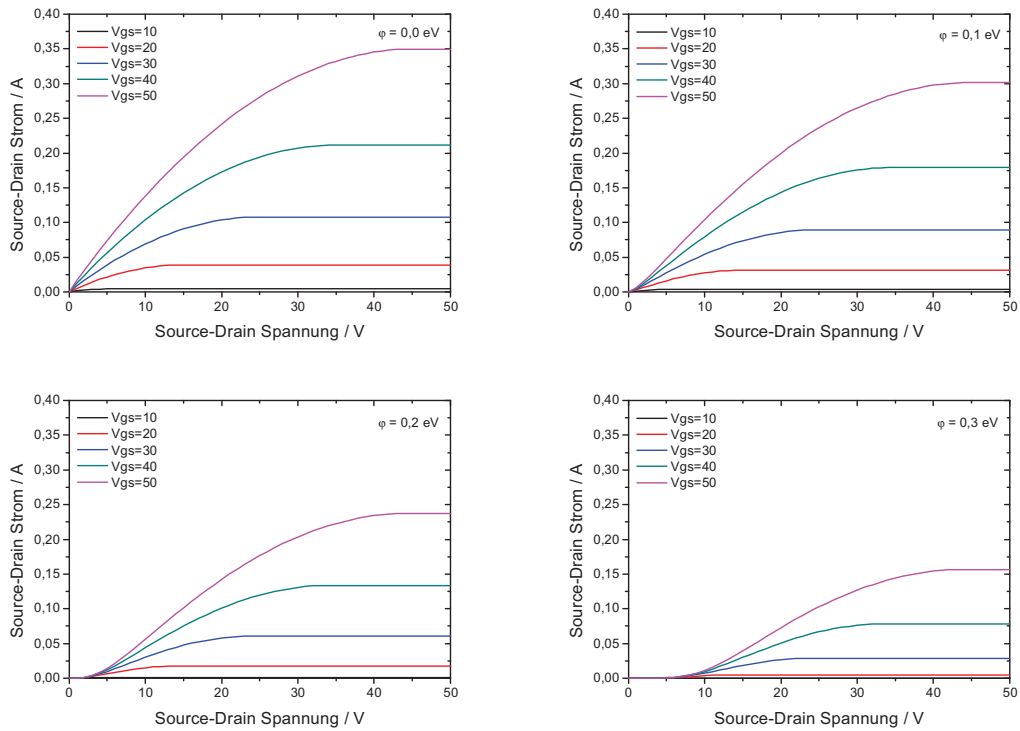


Abbildung 78: Simulation von Ausgangskennlinien für Transistoren mit unterschiedlichen Injektionsbarrieren am Metall-Halbleiter-Kontakt. Die Barrierenhöhe wurde dabei von  $\phi = 0,0 \text{ eV}$  (oben links),  $\phi = 0,1 \text{ eV}$  (oben rechts),  $\phi = 0,2 \text{ eV}$  (unten links) und  $\phi = 0,3 \text{ eV}$  (unten rechts) variiert.

#### 4.7.3. Variation der Kontaktmetalle und Bestimmung der Injektionsbarrieren

In enger Zusammenarbeit mit Dominik Klaus wurde im Rahmen seiner Studienabschlussarbeit eine Variation der Energieniveaus der Elektroden zur Untersuchung von Injektionsbarrieren für Ladungsträger durchgeführt [101]. Die Variation der Energieniveaus bestand in der Präparation unterschiedlicher Elektrodenmaterialien auf Si-Substraten nach dem oben beschriebenen Verfahren. Es wurden Gold-, Silber- und Aluminiumelektroden präpariert. Eine genaue Beschreibung der Herstellung der Substrate und der Präparation der Transistoren ist in [101] beschrieben. Die Lage der jeweiligen Austrittsarbeiten der Metalle im Vergleich zu den Energieniveaus des Halbleitermaterials ist in Abbildung 79 aufgetragen. Gold sollte daher dabei einen ohmschen Kontakt zu  $F_{16}PcCu$  bilden. Es wird vermutet, dass sowohl Silber als auch Aluminium eine Injektionsbarriere für Ladungsträger ausbildet. Die Austrittsarbeit geht dabei von 5,1 eV für Gold und 4,9 eV für Silber auf 4,28 eV für Aluminium über. Für intrinsische Halbleiter liegt das Fermi-niveau in der Mitte zwischen LUMO und HOMO. Beim Kontakt mit dem Elektrodenmetall findet eine Angleichung der Fermi-niveaus statt und es kommt zu einer Bandverbiegung und gegebenenfalls zur Ausbildung einer Injektionsbarriere für Ladungsträger nach dem Schottky-Modell (siehe Kapitel 2.3).

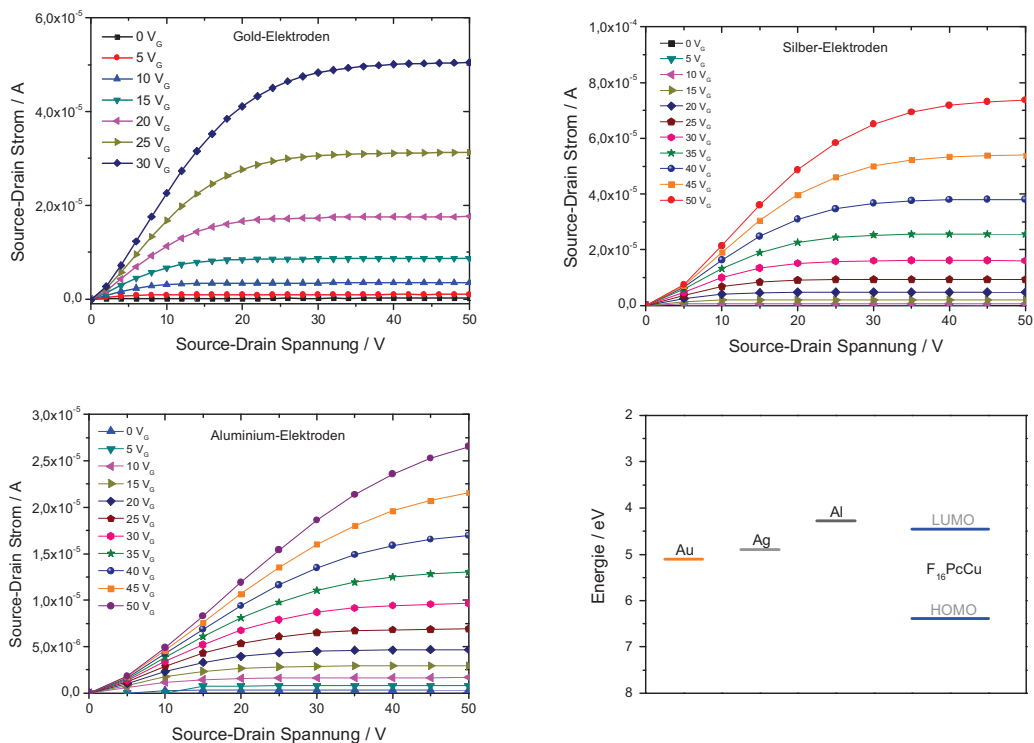


Abbildung 79: Ausgangskennlinien von Transistoren mit unterschiedlichem Elektrodenmaterial: Goldkontakte (oben links), Silberkontakte (oben rechts), Aluminiumkontakte (unten links). Die Lage der Energieniveaus der Elektrodenmaterialien und des organischen Halbleiters  $F_{16}PcCu$  ist im Graphen unten rechts dargestellt [71][119].

Betrachtet man die Filmmorphologie von  $F_{16}PcCu$  Filmen gewachsen bei Raumtemperatur auf  $SiO_2$ , lassen sich für die unterschiedlichen Elektrodenmaterialien keine Unterschiede im Filmwachstum feststellen. In Abbildung 80 sind 25 nm dicke  $F_{16}PcCu$  Filme zwischen Silberelektroden (Bild oben links) und Aluminium-Elektroden (Bild unten links) dargestellt. Es ist die typische nadelförmige Struktur für  $F_{16}PcCu$  auf  $SiO_2$  zu erkennen. Die Morphologie gleicht den Aufnahmen von  $F_{16}PcCu$  zwischen Goldelektroden (vergleiche mit Abbildung 52 und Abbildung 58). In Abbildung 80 rechts ist jeweils der Übergang vom Leitungskanal zur Elektrode zu sehen (von links nach rechts). Es zeigt sich eine gute Benetzung der Elektroden mit dem Halbleiter. Man kann also von einem geringen Kontaktwiderstand ausgehen. Außerdem sind keine elektrischen Unterschiede aufgrund der Filmmorphologie zu erwarten.

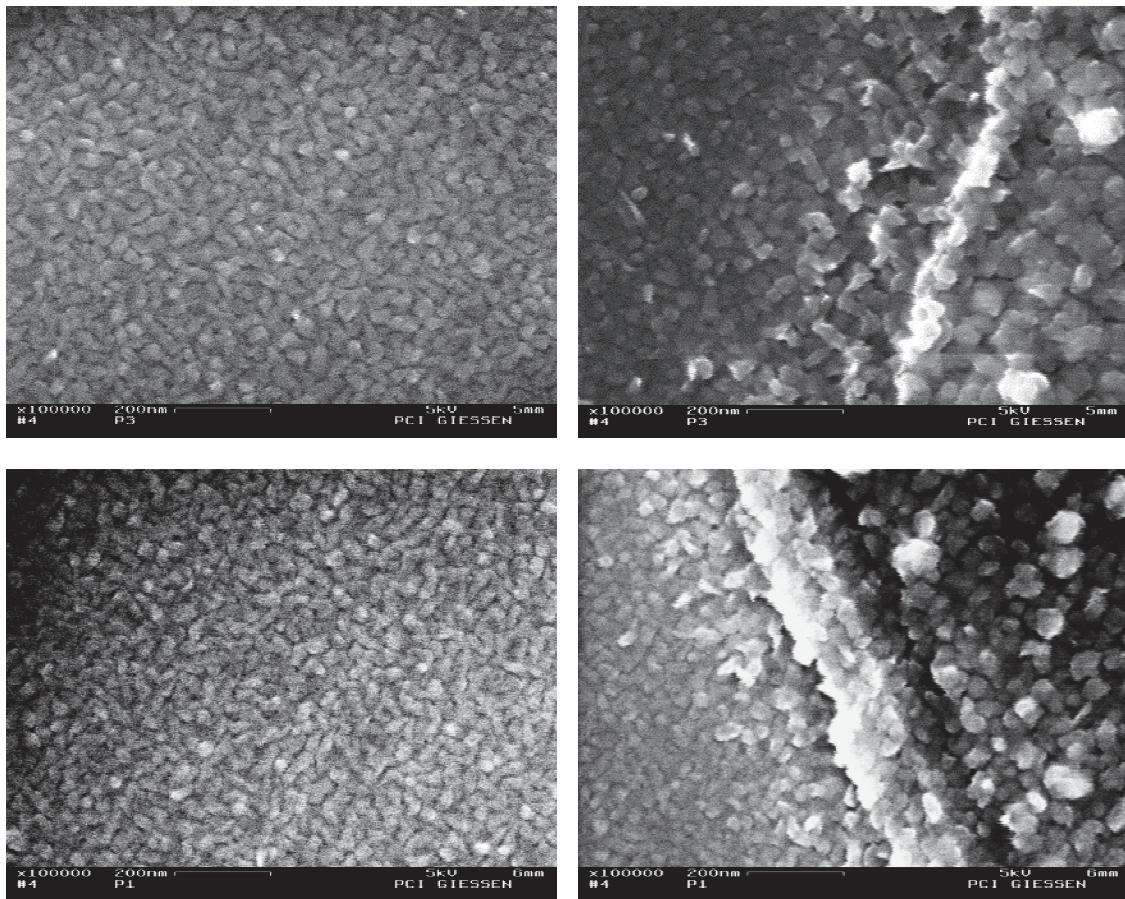


Abbildung 80: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von  $F_{16}PcCu$  Filmen auf  $SiO_2$  im Leitungskanal zwischen Silberelektroden (oben links) und Aluminiumelektroden (unten links). Daneben sind die Übergangsbereiche vom Leitungskanal auf die Metallelektrode abgebildet. In der linken Bildhälfte ist dabei der Leitungskanal aus  $F_{16}PcCu$  auf  $SiO_2$  und in der rechten Bildhälfte  $F_{16}PcCu$  auf Silberelektroden (oben rechts) bzw. auf Aluminiumelektroden (unten rechts) zu sehen (aus [101]).



Im Folgenden sollen nun die elektrischen Eigenschaften der Transistoren im Bezug auf den Metall-Halbleiterkontakt betrachtet und der in Kapitel 4.7.2 beschriebene Injektionswiderstand bestimmt werden. Die Simulation der Ausgangskennlinien der Transistoren mit unterschiedlichem Elektrodenmaterial nach dem Schottky-Model besitzt dabei eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten aus Abbildung 79. In Abbildung 81 sind die simulierten Strom-Spannungs-Kennlinien (blau) und die zugehörigen Messwerte (schwarz) dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Metalle und der Lage der Energieniveaus des organischen Halbleiters sind durch die Angleichung der Fermi-niveaus beim Kontakt der Materialien Bandverbiegungen zu erwarten, welche in Ladungsträgerinjektionsbarrieren resultieren können.

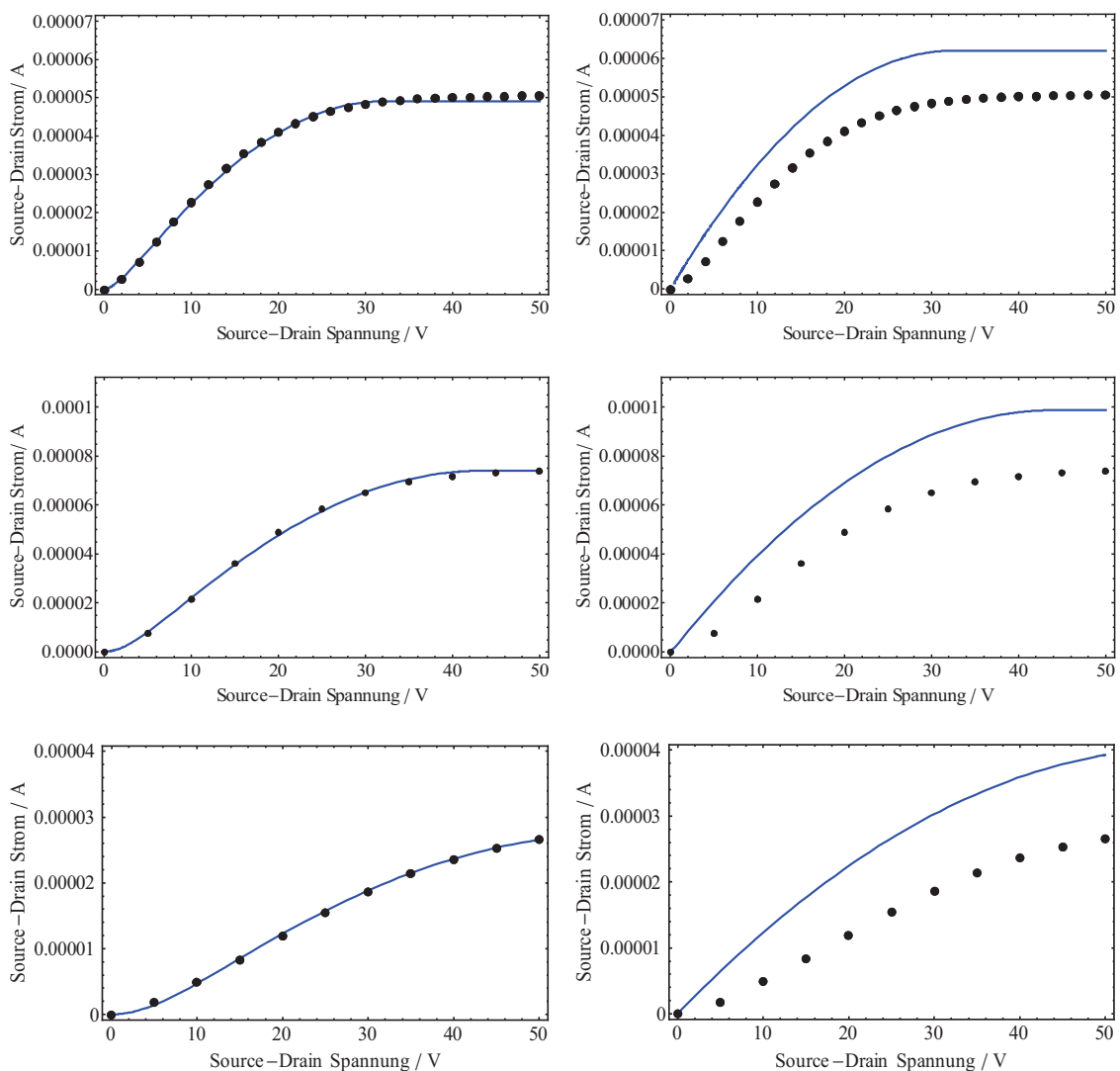


Abbildung 81: Simulationen der Ausgangskennlinie aus Abbildung 79 mit Elektroden aus Gold (oben), Silber (Mitte) und Aluminium (unten). In den linken Graphen sind jeweils die Simulationen (blau) der Messwerte (schwarz) abgebildet und rechts daneben die entsprechende Ausgangskennlinie die ohne Barriere erhalten worden wäre (vergleiche Tabelle 7).

Aus der Simulation lassen sich die Injektionsbarrieren der Metall-Halbleiterübergänge bestimmen. Dabei ergibt sich für den Kontakt von Gold und F<sub>16</sub>PcCu eine Injektionsbarriere nach dem Schottky-Model von 35 meV, für Silberelektroden von 20 meV und für Aluminium von 50 meV (siehe Tabelle 7). Entgegen den Erwartungen bilden sich keine unterschiedlich großen Injektionsbarrieren für die verschiedenen Metalle aus, sondern es existieren nur sehr kleine Barrieren, welche nur um einige wenige meV schwanken trotz der Unterschiede von bis zu 800 meV in der Austrittsarbeit der reinen Metalle. Dies wurde auch für weitere hier nicht aufgeführte Proben beobachtet. Die Injektionsbarriere kann auf Verunreinigungen der Elektroden zurückgeführt werden, denn Verschmutzungen der Metallelektrode (durch Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff) spielen eine wesentliche Rolle bei der Angleichung der Vakuumniveaus von Metall und Halbleiter, bzw. bei der Ausbildung von Grenzflächendipolen [120]. Da die verwendeten Substrate ex-situ präpariert wurden, können Umwelteinflüsse nicht ausgeschlossen werden, sondern es ist davon auszugehen, dass mindestens der Lift-Off Prozess zur Herstellung der Elektrodenstrukturen Verunreinigungen zurücklässt. Aufgrund dieser Verunreinigungen sind die Injektionsbarrieren und auch ihre statistische Variation zu erklären, denn eine immer gleiche Verunreinigung der Elektroden kann nicht angenommen werden. Es finden des Weiteren keine chemische Reaktion von F<sub>16</sub>PcCu und Gold an der Grenzfläche statt, wodurch ebenfalls Grenzflächendipole entstehen könnten [121]. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass auch keine spezifischen chemischen Reaktionen an den Silber- und Aluminiumkontakten stattfinden, da die Metalle vorab bereits Luft ausgesetzt waren und sich ein nahezu konstantes chemisches Potential der Oberflächen herausgebildet haben sollte.

Metall	L	$\phi$	X	V <sub>Th</sub>	$\mu_{\text{SIM}}$	$\mu_{\text{FET}}$
<i>Au</i>	20 $\mu\text{m}$	35 meV	55 nm	-2,5 V	$3,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$2,50 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
<i>Ag</i>	20 $\mu\text{m}$	20 meV	75 nm	6 V	$3,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$1,94 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
<i>Al</i>	40 $\mu\text{m}$	50 meV	125 nm	-10 V	$1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$0,49 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
<i>Al*</i>	40 $\mu\text{m}$	60 meV	120 nm	-12 V	$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$0,95 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
<i>Al* an Luft</i>	40 $\mu\text{m}$	250 meV	165 nm	-19 V	$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$0,69 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Tabelle 7: Ergebnisse der Simulation der Ausgangskennlinien aus Abbildung 81 und Abbildung 82 (diese sind mit Al\* gekennzeichnet). Bestimmt wurde hier die Höhe der Injektionsbarriere  $\phi$  und die Potentialabfalllänge X sowie die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_{\text{SIM}}$  aus der Simulation im Vergleich zur Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_{\text{FET}}$  aus der Berechnung im Sättigungsbereich.

Nach dem Schottky-Modell ändert sich die Barrierenhöhe mit der Austrittsarbeit des Metalls. Wenn die Lage des Ferminiveaus, wie im obigen Fall, im Kontaktbereich durch Grenzflächenzustände bestimmt wird, ändert sich die Lage des Ferminiveaus nur wenig. Wenn sich die Barrierenhöhe trotz unterschiedlicher Kontaktmaterialien nicht ändert, spricht man vom "Fermi-level-pinning" [122]. Die Abweichung vom Schottky-Modell wird dabei durch das Auftreten von Grenzflächenzuständen bedingt, wodurch es zu einem Ladungstransfer zwischen Metall und Halbleiter kommt [84]. Dies führt weiterhin zur Ausbildung eines Dipols und zur Vakuum-niveaushiftung an der Grenzfläche und dadurch zum "Fermi-level-pinning" [51]. Es kommt dabei im Fall der Grenzfläche zwischen Gold und  $F_{16}PcCu$  zu einem Fluss von Elektronen vom Metall zum Halbleiter [121]. In XPS und UPS Messungen wurde ein ähnliches Verhalten nachgewiesen, welches die hier gefundenen Ergebnisse bestätigt. Es wurde dabei das Fermi-niveau von  $F_{16}PcCu$  Molekülen auf Mg, Al und Au bestimmt. Es konnte trotz veränderter Austrittsarbeiten der Metalle im Halbleiter keine Energieverschiebung der Phthalocyanine festgestellt werden [51]. Ein "Fermi-level-pinning", die Unabhängigkeit der Ladungsträgerinjektionsbarriere trotz veränderter Austrittsarbeiten der Elektroden (Ag, Au, Pb und Pt), konnte auch gegenüber dem organischen Halbleiter 6T festgestellt werden [120]. Die Fermiposition des Halbleiters ist auch hier vergleichbar mit dem  $F_{16}PcCu$ , unabhängig von der Austrittsarbeit des Metalls. Schaut man sich weiterhin die Ausdehnung der Bandverbiegung für die Simulation der Injektionsbarrieren an, bewegt sich diese zwischen 55 nm und 125 nm. Andere organische Halbleiter zeigen ähnliche Ausdehnungen der Bandverbiegung an der Grenzfläche von 15 - 100 nm [51][91].

Aus der Simulation der Ausgangskennlinien ergeben sich die Ladungsträgerbeweglichkeiten. In Tabelle 7 sind die simulierten Beweglichkeiten  $\mu_{SIM}$  unter Berücksichtigung der Injektionsbarrieren gegenüber den berechneten Beweglichkeiten im Sättigungsbereich  $\mu_{FET}$  nach Abschnitt 2.2.3 aufgeführt. Bei den Beweglichkeiten  $\mu_{FET}$  aus dem Sättigungsbereich handelt es sich dabei um falsche Werte. Sie sind deutlich geringer und streuen stark gegenüber den wahren Beweglichkeiten  $\mu_{SIM}$  (vergleiche Abbildung 68). In Abbildung 81 rechts ist jeweils der Kurvenverlauf der Strom-Spannungskennlinie aufgetragen, für den Fall, dass keine Injektionsbarriere vorhanden wäre. Dafür wurde in der Simulation die Barriere auf null gesetzt, welche in Abbildung 81 links verwendet wurde. Es zeigt sich dabei ein höherer Sättigungsstrom, wodurch sich die höhere Beweglichkeit in der Simulation erklären lässt. Dabei kann man im Fall der Beweglichkeit aus der Simulation weit mehr von einer Materialgröße ausgehen als bei der Berechnung aus dem Sättigungsbereich welches den Einfluss der Injektionsbarriere nicht mit beinhaltet. In Abbildung 81 wird auch deutlich, dass die Ladungsträgerinjektionsbarrieren an den Elektroden den nichtlinearen Verlauf der Ausgangskennlinien verursachen. Ein nichtlinearer Verlauf der Ausgangskennlinie ist dabei nicht nur auf Grenzflächendipole zurückzuführen, son-

dern konnte auch aufgrund von Schottky-Barrieren beim organischen Halbleiter P3HT durch die Variation des Kontaktmetalls von Au, Ag, Cr und Al gefunden werden [85]. Es bilden sich hierbei unterschiedliche Barrieren aufgrund der verschiedenen Austrittsarbeiten der Metalle aus. Es findet aber im Gegensatz zum  $F_{16}PcCu$  kein "Fermi-level-pinning" statt.

Ein etwas anderes Verhalten zeigt sich für die Veränderung der Kennlinienfelder an Luft (siehe Abbildung 82). Für Silber- und Goldelektroden konnte ein konstantes Verhalten gegenüber den Messungen im Vakuum bereits gezeigt werden (siehe Kapitel 4.4). Für Aluminiumelektroden an Luft ändert sich jedoch die Injektionsbarriere für den Aluminium- $F_{16}PcCu$  Übergang. Es kommt dabei zu einer Beeinflussung der Aluminiumkontakte durch Sauerstoff oder Wasser. Einerseits kann es zur Bildung oder Vergrößerung einer Oxidschicht auf den Aluminiumelektroden kommen weiterhin kann es dadurch zu einem veränderten Kontaktverhalten und Morphologie der Moleküle in der Grenzfläche kommen.

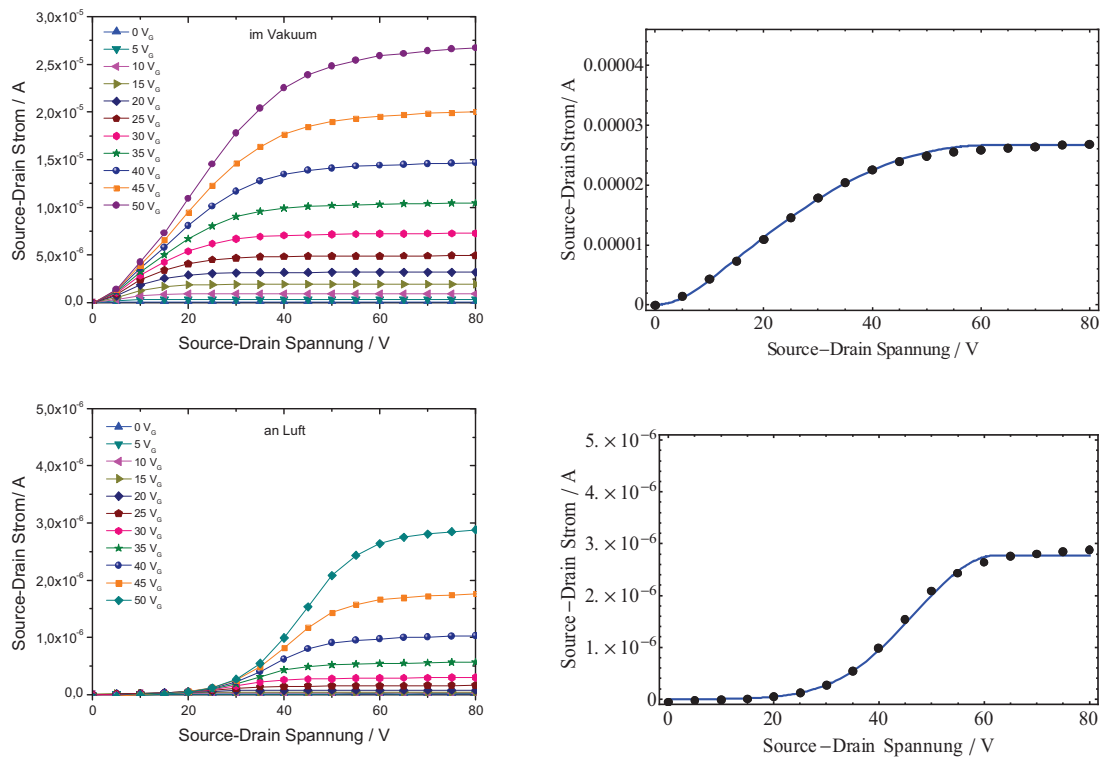


Abbildung 82: Ausgangskennlinie eines Transistors mit Aluminiumkontakten. Im Graph links oben wurde die Messung im Vakuum durchgeführt. Der Einfluss von Luft ist in der Ausgangskennlinie links unten zu sehen. Die jeweilige Simulation im rechten Graph (Messwerte sind schwarz, Simulation ist blau) ergibt dabei die gleiche Ladungsträgerbeweglichkeit (vergleiche Tabelle 7 Al\*).

In Abbildung 82 ist die Ausgangskennlinie eines Transistors mit Aluminiumelektroden im Vakuum (links oben) und an Luft (links unten) gezeigt. Es ist ein ausgeprägter nichtlinearer Verlauf sichtbar und der Sättigungsstrom sinkt stark ab. Die Ladungsträgerbeweglichkeit lässt sich hierbei im Vakuum nach MOSFET zu  $0,95 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und an Luft zu  $0,69 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  nur falsch berechnen. In den rechten Graphen sind jeweils die zugehörigen Simulationen abgebildet. Wiederum beschreibt die Simulation die Messwerte recht gut. Beide Simulationen ergeben dabei eine Ladungsträgerbeweglichkeit von  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Unterschiedlich sind nur die Höhen der Injektionsbarrieren und die Ausdehnungen der Bandverbiegungen (siehe Tabelle 7 A1\*). Die Barriere erhöht sich aufgrund des Einflusses von Luft auf die Elektroden von 60 meV auf 250 meV und die Ausdehnung der Bandverbiegung erhöht sich folgerichtig von 120 nm auf 165 nm.

Es lässt sich feststellen, dass die Injektionsbarrieren zwar die Bauteileigenschaften beeinflussen, aber nicht die Ladungsträgerbeweglichkeit im Kontakt von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  mit dem Dielektrikum  $\text{SiO}_2$  verändern. Dies lässt sich besonders bei der Betrachtung von Aluminiumkontakten im Vakuum und unter Einfluss von Luft erkennen. Man kann auf der anderen Seite aus den Ausgangskennlinien nach dem klassischen Modell nur fehlerhafte Beweglichkeiten berechnen. Die Beweglichkeiten liegen dabei weit unter den simulierten richtigen Werten.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Austrittsarbeit des Metalls keinen direkten Einfluss auf die Ausbildung von Injektionsbarrieren für Ladungsträger hat. Wesentlich sind hier nur Verunreinigungen des Substrates oder die Oxidation der Metallelektroden. Für den Kontakt zwischen PEDOT:PSS und unfluoriertem  $\text{PcCu}$  wurde bei einer Variation der Austrittsarbeit des Polymers ebenfalls eine konstante Höhe der Injektionsbarriere gefunden. Auch hier ist von einem Fermi-level-pinning auszugehen. Interessanterweise wurde beim Übergang zu fluorierten Phthalocyaninen durch die veränderte Lage der Atomorbitale eine Änderung in der Injektionsbarriere beobachtet [122]. Die Veränderung der Energieniveaus auf Seiten des Halbleiters führen in diesem Fall zu einer Veränderung der Injektionsbarriere am Metall-Halbleiterkontakt. Weiterhin macht es einen großen Unterschied in Bezug auf Injektionsbarrieren an Metall-Halbleitergrenzflächen, ob der Halbleiter ( $\text{F}_{16}\text{PcCu}$ ) auf dem Metall (Au) oder Au auf  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  abgeschieden wird. Bei letzterem diffundieren Goldcluster in den  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Film hinein und führen zu einer p-Dotierung des organischen Halbleiters (vergleiche Abschnitt 2.3.1) und zu einer Bandverbiegung in der Grenzfläche, wodurch es zu einer geringeren Ladungsträgerinjektion im Vergleich zu  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf Au kommt [77].

#### 4.8. Entwicklungsansätze für neuartige Bauteile

Neben den oben beschriebenen Grundlagenuntersuchungen am n-leitenden Halbleitermaterial  $F_{16}PcCu$  sind auch auf Grundlage der verwendeten Arbeitstechniken weiterführende Untersuchungen für die Herstellung von organischen Feldeffekttransistoren in Zusammenarbeit mit Jan Hartel [123], Benjamin Vollmann [124] und Steffen Heuser [125] im Rahmen derer Studienabschlussarbeiten durchgeführt worden. In diesen Arbeiten wurden grundlegende Studien und Entwicklungsansätze zur Realisierung von flexiblen und transparenten Transistoren auf Basis der beschriebenen organischen Halbleitermaterialien durchgeführt.

Die Verwendung von polymeren Gate-Dielektrika spielt hierbei eine wesentliche Rolle als Ersatz für  $SiO_2$ . Einerseits dient dieses zur elektrischen Isolation der Gate-Elektrode gegenüber den Source- und Drain-Elektroden, andererseits stellt das Material die wichtige Grenzfläche zum Halbleiter dar. Diese Halbleiter-Isolator Grenzfläche beeinflusst dabei die elektrischen Eigenschaften eines organischen Feldeffekttransistors hauptsächlich in Bezug auf das Wachstum des organischen Halbleiters. Weiterhin aber auch durch die dielektrischen Eigenschaften und durch die elektronischen Fallenzustände an der dielektrischen Grenzfläche [31][126]. An der Halbleiter-Isolator Grenzfläche findet außerdem die Ladungsträgerakkumulation und die Etablierung des Leitungskanals innerhalb des Transistors statt. Ihre Beschaffenheit spielt daher eine wesentliche Rolle in Bezug auf die Funktionalität des Transistors. Ein optimales Wachstum wird durch eine möglichst glatte Oberfläche ohne morphologische Defekte mit einer kleinen Oberflächenrauigkeit ermöglicht [127]. Das Wachstum, im Speziellen die Orientierung und damit der Orbitalüberlapp der Moleküle, kann den Ladungstransport innerhalb des Halbleiters stark beeinflussen (siehe  $\beta_{bilayer}$ -Struktur gegenüber  $\beta$ -Struktur).

Im Folgenden soll nun das Wachstum von  $F_{16}PcCu$  auf polymeren Dielektrika aus Polyimid, PU-Harz und PMMA untersucht werden. Weiterhin werden Transistoren auf transparenten flexiblen Polymersubstraten sowie mit transparenten Elektroden vorgestellt.

#### 4.8.1. Polymere Dielektrika und deren Verwendung in OFETs

Ein Ansatz für die Herstellung von transparenten oder flexiblen Transistoren ist die Verwendung von polymeren Dielektrika zur Isolierung der Gate-Elektrode. Ein viel verwendetes Polymer ist Polyimid. Es wird technisch zur Isolation von elektrischen Leitungen eingesetzt. Bekannt ist es hauptsächlich durch das Produkt Kapton der Firma DuPont. Es besitzt eine hohe Temperaturstabilität und eine dielektrische Konstante von 3,5 vergleichbar mit  $\text{SiO}_2$ . Es wird aus Lösung mittels Spincoating oder Dipcoating aufgebracht und thermisch vernetzt, wobei aber auch Derivate zur UV-Vernetzung existieren [12][131].

Die Untersuchungen an Polyimid zur Verwendung als Dielektrika in organischen Feldeffekttransistoren wurden bereits im Rahmen der eigenen Diplomarbeit begonnen und diese hier weitergeführt. Auf die Herstellung der Polyimidfilme soll hier daher nicht weiter eingegangen werden, da dieses bereits ausführlich in [39] und [102] beschrieben ist. Ein kurzer Überblick ist in Anhang G gegeben. Im Rahmen dieser Arbeit sind die Polyimidfilme auf einen Si-Wafer aufgebracht worden, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Transistoren zu ermöglichen. Weiterhin wurde die oben eingeführte fotolithographische Strukturierung auf die Polyimidoberfläche übertragen. Der Si-Wafer bietet eine sehr glatte Oberfläche für die Präparation der Polyimidfilme und ermöglicht daher die Herstellung von sehr homogenen Filmen. Man kann dabei von einer Oberflächenmodifikation des  $\text{SiO}_2$  durch das Polyimid sprechen [41].

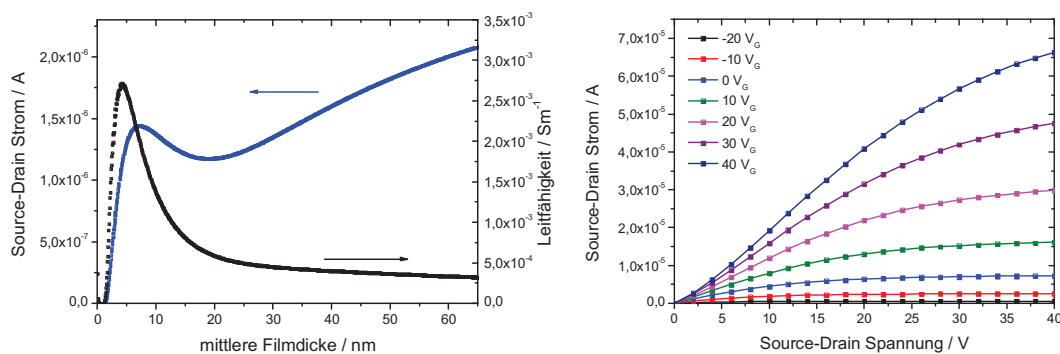


Abbildung 83: Entwicklung des Stromes während des Filmwachstums von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf Polyimid zwischen den Source-Drain Elektroden (links). Die Ausgangskennlinie des Transistors (rechts) zeigt den typischen Verlauf wie auf  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen.

Das Wachstum von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf einer Polyimidoberfläche ist in Abbildung 83 zu sehen. Hier ist die Abhängigkeit des Stromes zwischen der Source- und Drain-Elektrode des Transistors während des Filmwachstums aufgetragen (vergleiche Abschnitt 4.2.1). Die Elektrodenstruktur wur-



de hier durch die Maske CK1 erstellt. Das Elektrodenmaterial ist dabei Silber und der Elektrodenabstand beträgt 40  $\mu\text{m}$ .

Man sieht, dass der elektrische Strom bei 1,5 nm mittlerer Filmdicke zu steigen beginnt und ein Maximum bei 7 nm mittlerer Filmdicke besitzt. Die frühe Bildung von Leitungspfaden spricht für eine glatte Oberfläche des Polyimidfilms auf dem darunterliegenden Si-Wafer. Die ersten Leitungspfade bilden sich dabei auf Polyimid etwas früher als auf  $\text{SiO}_2$ , bei dem der Strom ab 2,5 nm mittlerer Filmdicke steigt. Dies kann auf die Ausbildung einer dünneren ungeordneten Lage von Molekülen, vergleichbar mit der auf  $\text{SiO}_2$ , oder sogar auf ein Fehlen der Lage zurückgeführt werden. Begründen lässt sich dies durch eine veränderte Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat.

Die Leitfähigkeit zeigt ein Maximum bei 4,5 nm mittlerer Filmdicke von  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ . Dies spricht für das Wachstum von zwei Monolagen, auf welchen sich Inseln bilden. Die Wechselwirkung mit dem Substrat kann im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  dadurch als wesentlich geringer angesehen werden. Denn die Wechselwirkung der Moleküle mit der  $\text{SiO}_2$  Oberfläche bedingt dabei zuerst eine ungeordnete liegende Lage von Molekülen, worauf dann etwa 4 geschlossene Monolagen aufwachsen bevor dann das Wachstum in ein Inselwachstum übergeht. Das Inselwachstum hat durch die darunterliegenden Monolagen eine verringerte Wechselwirkung mit dem Substrat, wodurch es in der  $\beta$ -Struktur anstatt in der  $\beta_{\text{bilayer}}$ -Struktur wächst (siehe Wachstum auf  $\text{SiO}_2$ ).

Weiterhin sieht man, dass der elektrische Strom ab 19 nm wieder ansteigt. Das Zusammenwachsen der Inseln bildet erneut Leitungspfade mit geringer Beweglichkeit aus, wodurch der Anstieg geringer ausfällt als in den ersten Monolagen. Dies spiegelt sich auch in der Leitfähigkeit wider, welche für höhere Filmdicken nicht weiter ansteigt.

Die Ausgangskennlinie eines Transistors mit einem 65 nm dicken  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Film auf Polyimid ist in Abbildung 83 im rechten Graphen zu sehen. Es ist dabei der typische Verlauf eines Feldeffekttransistors zu erkennen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit lässt sich zu  $\mu = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  mit einer Schwellspannung von -18,3 V berechnen. Dies ist vergleichbar mit den Werten für  $\text{SiO}_2$ .

Die geringe Haftung der Polyimidfilme auf dem Si-Wafer sowie auch auf anderen Substraten machte die Herstellung von Transistorsubstraten sehr schwierig. Außerdem sind die Filme immer wieder mit Punktdefekten versehen, wodurch die hergestellten Transistorstrukturen zwischen Gate- und den Source-Drain Elektroden kurzgeschlossen sind (siehe Modell in Abschnitt 4.7.1). Dies kann durch Verunreinigungen des Ausgangsmaterials, aber auch durch eine lokale Störung in der Polymerisation des Filmes bedingt sein.

Daher sind im Rahmen der Diplomarbeit von Jan Hartel [123] verschiedene Epoxidharze und Polyurethane (PU) für die Verwendung als Dielektrikum untersucht worden. Im Hinblick auf die Herstellung eines transparenten Transistors wurde weiterhin der Si-Wafer durch polymere Substrate ersetzt. Dabei handelte es sich um Substrate aus Polystyrol (PS), Polyethylterephthalat (PET) oder Polymethylmethacrylat (PMMA), welche als Kunststoffplatten vorlagen. Diese wurden zur einfacheren Handhabung in ein 2 Zoll Äquivalent zum Si-Wafer geschnitten (siehe Abbildung 84 linkes Bild). Weiterhin wurden auf die Polymersubstrate Metallstreifen für den Gate-Kontakt aufgebracht. Darauf sind die unterschiedlichen Polymere als Gate-Dielektrikum aufgebracht worden, auf welchem dann wiederum die Fotostrukturierung der Elektroden stattgefunden hat. Eine genaue Beschreibung der Prozesse findet sich in [123].

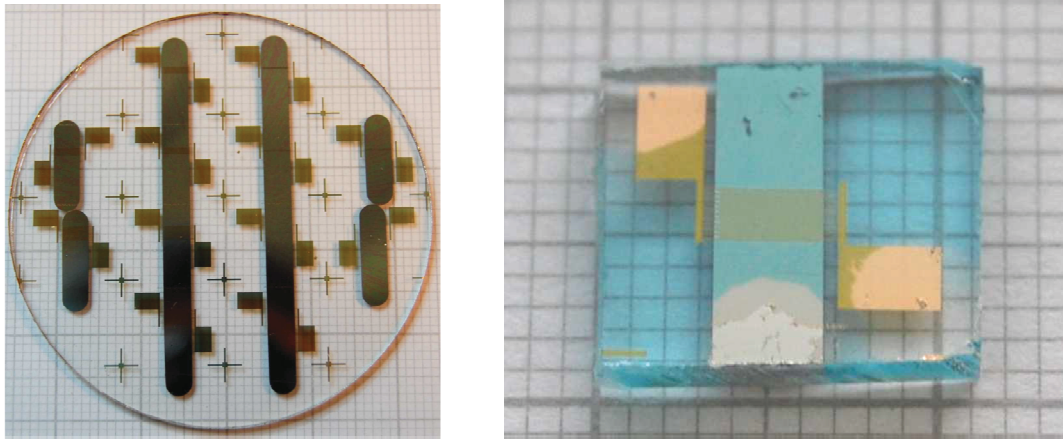


Abbildung 84: Das Foto links zeigt einen prozessierten Kunststoffwafer (Trägermaterial: PS) mit Goldstrukturen auf Sika Biresin G48 mit darunter liegendem Platingate. Links ist eine einzelne 40  $\mu\text{m}$  Goldstruktur mit einem 40 nm dicken  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Film zu sehen (aus [123]).

Die besten Ergebnisse wurden dabei mit dem PU-Harz Sika Biresin G48 erzielt. Das PU-Harz ist ein zwei-komponentiges Harz und wird zusammen mit dem Härter Biresin G55 eingesetzt. Ein Transistor auf einem PS Substrat und dem PU-Harz als Dielektrikum ist in Abbildung 84 im rechten Bild zu sehen. Das Gate-Dielektrikum hat eine Dicke von 2  $\mu\text{m}$ . Die leicht bläuliche Färbung kommt dabei vom  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Film, der wieder als Halbleiter aufgedampft wurde. Weiterhin sind die Goldelektrodenstrukturen und der vertikal verlaufende Metallstreifen, welcher als Gate-Elektrode dient, zu erkennen.

Die elektrischen Messungen während des Filmwachstums (siehe Abbildung 85) zeigen einen Anstieg des elektrischen Stromes bei 1,5 nm und ein Maximum bei 7 nm. Das Wachstum des Filmes ist vergleichbar mit dem Wachstum auf Polyimid. Es kann dabei auch wieder von der Ausbildung von Monolagen ausgegangen werden, welche in ein Inselwachstum übergeht.

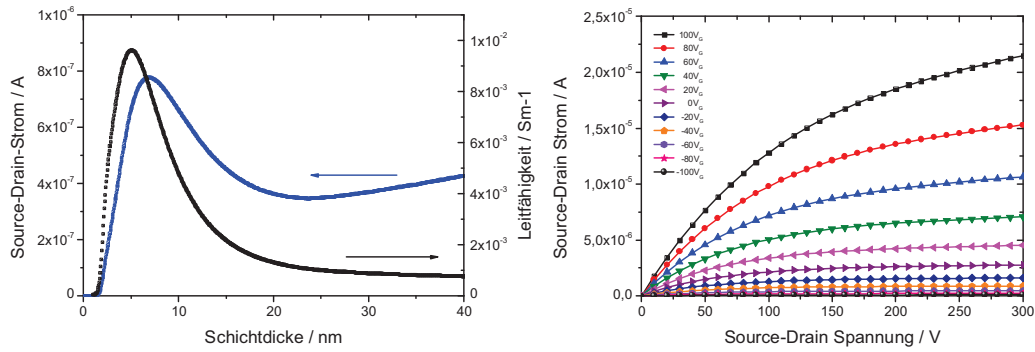


Abbildung 85: Ausgangskennlinie eines Transistors mit Biresin G48 auf einem PS-Wafer als Substrat mit Goldelektroden (vergleiche Abbildung 84 rechts) (nach [123]).

In Abbildung 85 ist im rechten Graphen die Ausgangskennlinie eines Transistors mit 40 nm  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf PU-Harz und auf einem PS Substrat abgebildet. Sie zeigt ebenfalls einen typischen Verlauf eines Feldeffekttransistors. Die Ladungsträgerbeweglichkeit solcher Transistoren ist vergleichbar mit den Transistoren von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf  $\text{SiO}_2$  und liegt bei  $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [123]. Jedoch ist eine hohe Gate-Spannung nötig, da die Dicke des Gate-Dielektrikums  $2 \mu\text{m}$  beträgt und sie daher eine geringe Kapazität repräsentiert. Eine Verringerung der Schichtdicke des Gate-Dielektrikums ist somit noch anzustreben.

Weiterhin wurde auch das Wachstum von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf PMMA Filmen untersucht, welches in Abschnitt 4.8.3 beschrieben wird.

#### 4.8.2. Flexible Substrate

In diesem Abschnitt sollen die oben gewonnen Erkenntnisse der fotolithographischen Strukturierung auf Polymeren auf Polymerfolien übertragen werden. In Zusammenarbeit mit Steffen Heuser wurde dafür eine PET-Folie verwendet, um die in Abschnitt 4.8.1 gezeigten Kunststoffsubstrate zu ersetzen. Die genaue Prozessierung der Transistoren wird im Bericht zum Spezialisierungsmodul von Steffen Heuser beschrieben [132]. Das linke Foto in Abbildung 86 zeigt einen solchen Transistor. Erkennbar sind die gleichen Strukturen wie in Abbildung 84 jedoch auf einem flexiblen Trägermaterial. Man sieht die metallischen Streifen für die Gate-Elektrode und die Kontaktpads der Source-Drain Elektroden.

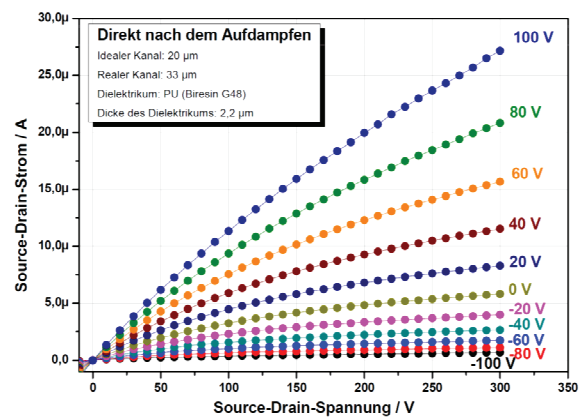


Abbildung 86: Das linke Foto zeigt einen Folienwafer mit metallischen Elektroden. Auf der rechten Seite sind die Ausgangskennlinien eines OFET mit  $F_{16}PcCu$  als Halbleitermaterial auf dem Folienwafer abgebildet. Als Gate-Elektrode wurde hier Platin verwendet. Die Isolierung des Gates bildete das PU-Harz Sika Biresin G48 und die Mikrostruktur ist aus Gold (aus [132]).

Die Durchführung der gleichen Prozessierung auf flexiblen Substraten führte zu den gleichen Ergebnissen, welche zuvor auf dickeren Wafern erzielt wurden (vergleiche Ausgangskennlinie in Abbildung 86 und Abbildung 85). Die Prozessschritte, welche auf dem Si-Wafer entwickelt wurden, konnten somit erfolgreich auf eine Polymerfolie übertragen werden. Jedoch resultieren nach wie vor die Filme aus PU-Harz in zu dicken Filmen, welche nachteilig für die Funktion des Transistors sind. Nur sehr große elektrische Felder an der Gate-Elektrode ermöglichen eine ausreichende Ladungsträgeranreicherung an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche. Daher wären dünnere Polymerfilme als Gate-Dielektrikum wünschenswert. Jedoch konnten diese nicht mit dem PU-Harz Sika Biresin G48 erzielt werden, da es wiederum zu einer zu hohen Defektdichte bei dünnen Filmen im Polymer und dadurch zu Kurzschlüssen innerhalb des Transistors kommt.

#### 4.8.3. Transparenter organischer Feldeffekttransistor

Im vorherigen Abschnitt wurden Transistoren auf flexiblen Substraten hergestellt. In Abbildung 86 erkennt man ein transparentes Substrat mit metallischen Elektroden. Für einen transparenten Transistor müssen daher die Elektroden entsprechend angepasst werden. Für die Herstellung von transparenten Elektroden können leitfähige Polymere eingesetzt werden. Die Wahl fiel dabei auf das schon viel untersuchte Polymer Poly(3,4-ethyldioxy-thiophen (PEDOT), welches durch Polystyrolsulfonat (PSS) hochleitfähig dotiert werden kann. Es bildet ein mechanisch flexibles, transparentes und hoch leitfähiges Polymer, welches häufig als Elektrodenmaterial für die Ladungsträgerinjektion oder Extraktion in organischen LEDs und Solarzellen verwendet wird [133][134]. Es kommt aber auch in organischen Transistoren als Elektrodenmaterial zum Einsatz [135][136].

Im Rahmen der Bachelorthesis von Benjamin Vollmann [124] sind die oben beschriebenen Prozesse zur fotolithographischen Strukturierung auf die Herstellung von PEDOT:PSS Elektroden übertragen worden. Die Strukturierung mittels Lift-Off lieferte bei Verwendung von Positivlack brauchbare Transistorstrukturen mit einer Auflösung von bis zu 10  $\mu\text{m}$  Fingerbreite, welches für die hier benötigten Strukturen ausreichend ist. Das Elektronenstrahlstrukturieren von Fotolack und das Übertragen der Struktur auf PEDOT:PSS durch Ätzprozesse mittels Sauerstoffplasma ermöglichte jedoch bereits höhere Auflösungen von bis zu 100 nm [137].

Zwecks der Vergleichbarkeit mit den zuvor präparierten Transistoren wurde die Strukturierung von PEDOT:PSS auf Si-Wafern bzw. auf  $\text{SiO}_2$  durchgeführt. In Abbildung 87 ist ein Foto eines Transistors mit den Polymerelektroden zu sehen. Die dunkelblauen Bereiche im linken Bild bzw. die hellblauen im rechten Bild zeigen dabei den  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Halbleiterfilm.

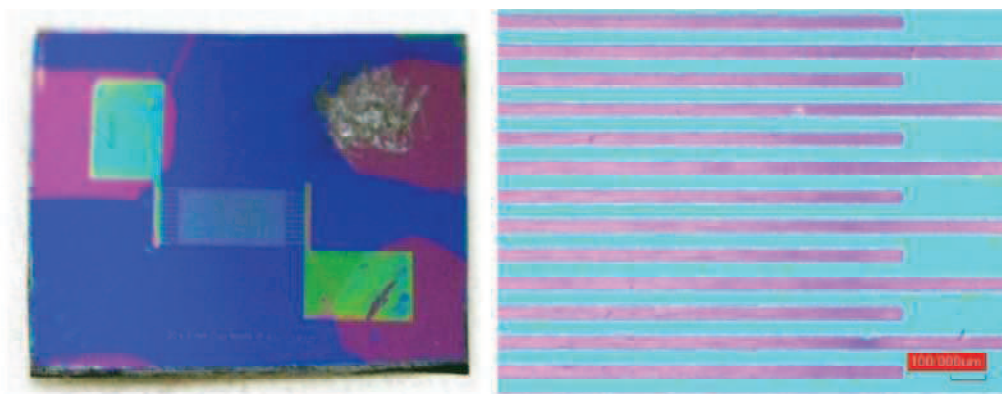


Abbildung 87: Das Foto links zeigt einen Transistor mit einer 40  $\mu\text{m}$  PEDOT:PSS Elektrodenstruktur und einem darüber liegendem  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Halbleiterfilm auf einem  $\text{SiO}_2$  Substrat. Rechts ist ein Mikroskopbild der Elektrodenstruktur abgebildet (aus [124]).

In Abbildung 87 rechts sind die Polymerelektroden mit einem Abstand von 40  $\mu\text{m}$  deutlich zu erkennen. Die genauen Prozesse zur Herstellung des PEDOT:PSS Films und die Strukturierung sind in [124] beschrieben. Die Löslichkeit des PEDOT:PSS in Wasser stellt dabei die größte Hürde da, denn die Fotolacke und deren Entwickler liegen in Lösungen auf Wasserbasis vor. Daher stellt die Strukturierung von PEDOT:PSS mittels Lift-Off Prozess eine hervorragende Alternative zum Ätzprozess da, da der Lift-Off in Aceton durchgeführt wird. Jedoch war die Ausbeute der Herstellung der Elektrodenstrukturen nicht sehr hoch und wurde noch nicht auf polymere Substrate übertragen.

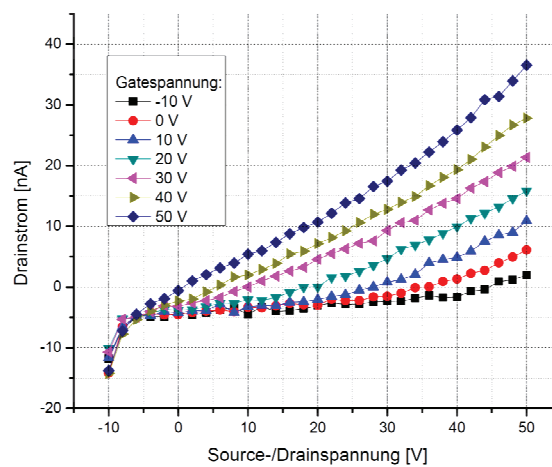


Abbildung 88: Ausgangskennlinie des in Abbildung 87 gezeigten Transistors mit PEDOT:PSS Elektroden (aus [124]).

Erste Messungen an Transistoren zeigten aber einen vielversprechenden Ansatz. Die Ausgangskennlinie eines Transistors mit PEDOT:PSS Elektroden ist in Abbildung 88 dargestellt. Es zeigte sich für den  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Halbleiterfilm ein n-leitendes Verhalten. Der Source-Drain Strom steigt für positive Potentiale am Gate an. Jedoch ist die Leitfähigkeit des verwendeten PEDOT:PSS zu gering, wodurch bei den hier angelegten Spannungen der Strom nicht in eine Sättigung übergeht und nur einige Nanoampere beträgt. Es zeigt sich ebenfalls eine kleine Barriere für Ladungsträger durch einen geringfügigen nichtlinearen Verlauf der Ausgangskennlinien. Es lässt sich aber festhalten, dass es mit dem hier etablierten verwendeten Verfahren zur fotolithographischen Strukturierung möglich ist, transparente Elektroden auf Basis von PEDOT:PSS herzustellen.



Neben den Polymerelektroden aus PEDOT:PSS wurden auch transparente Elektroden aus Indiumzinnoxid (ITO) untersucht.

In Zusammenarbeit mit der Studienabschlussarbeit von Steffen Heuser [125] ist eine Strukturierung von ITO auf Flachglas für die Verwendung als transparente Gate-Elektrode innerhalb des Transistors durchgeführt worden. Diese ersetzen dabei die metallische Gate-Elektrode aus Abbildung 84 (vertikale Streifen). In Abbildung 89 ist ein solcher Transistor abgebildet. Die ITO Gate-Elektrode ist aufgrund der Transparenz hier nicht zu sehen, verläuft aber auch vertikal wie in Abbildung 84 rechts zu sehen ist. Als polymeres Gate-Dielektrikum ist hier PMMA (Polymethylmethacrylat) verwendet worden, welches gegenüber PU-Harz einen wesentlich dünneren Film von 450 nm Dicke ermöglichte und bereits erfolgreich in Transistoren mit PcCu verwendet wurde [138]. Darauf sind Goldelektroden mittels Fotolithographie strukturiert worden. Die bläuliche Färbung in Abbildung 89 kommt vom  $F_{16}PcCu$  Halbleiterfilm. Die Transistorgeometrie ist nach wie vor eine Bottom-Gate, Bottom-Kontakt Geometrie. Eine genau Beschreibung der Prozessierung ist in [125] zu finden.

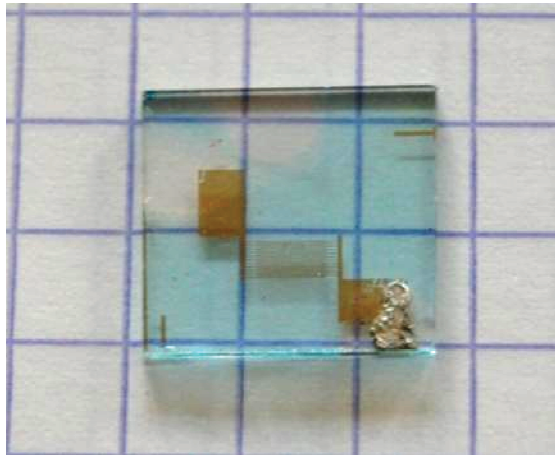


Abbildung 89: Transistor auf transparentem ITO-Glass (Gate-Kontakt) mit einem polymeren Dielektrikum aus PMMA und einer Source-Drain Interdigitalstruktur aus Gold. Das aktive Halbleitermaterial ist  $F_{16}PcCu$  (leicht bläulich) (aus [132]).

Schaut man sich das Wachstum von  $F_{16}PcCu$  auf PMMA an, zeigt sich gegenüber dem Wachstum auf Polyimid oder PU-Harz jedoch ein anderes Verhalten. In Abbildung 90 ist im linken Graphen der Source-Drain Strom zwischen den Elektroden während des Wachstums des  $F_{16}PcCu$  Films dargestellt.



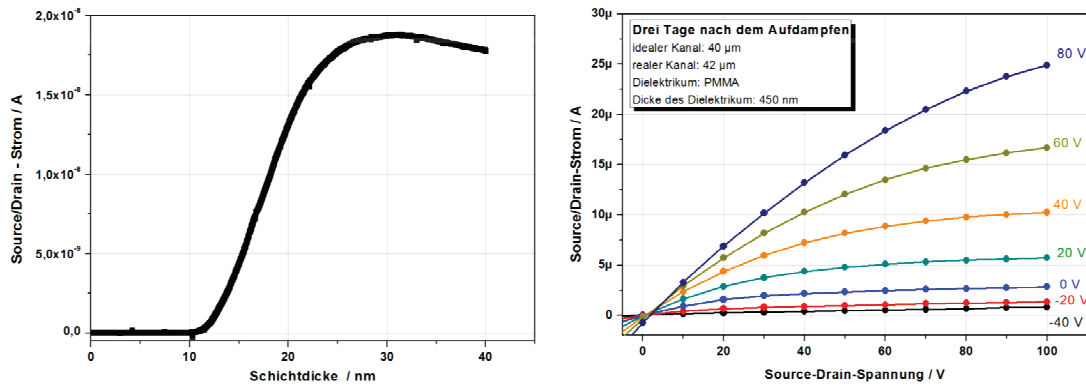


Abbildung 90: Im linken Graphen ist der Stromverlauf während des Wachstums von  $F_{16}PcCu$  auf PMMA zwischen Goldelektroden zu sehen. Die angelegte Spannung betrug 0,1 V. Rechts ist die zugehörige Ausgangskennlinie des Transistors auf dem 450 nm dicken PMMA Dielektrikum abgebildet (aus [132]).

Dabei zeigt sich, dass der Strom erst mit einer mittleren Filmdicke von etwa 10 nm anfängt zu steigen. Eine Ursache hierfür könnte eine hohe Rauigkeit der PMMA-Oberfläche oder das Eindiffundieren von Molekülen in den Polymerfilm sein, wodurch es erst bei höheren Filmdicken zur Ausbildung von ersten Leitungspfaden kommt. Weiterhin wäre auch eine mehrere Monolagen dicke ungeordnete Grenzflächenlage denkbar, wie sie für das Wachstum von  $F_{16}PcCu$  auf  $SiO_2$  in kleinerem Umfang beobachtet wurde [73]. Messungen von  $F_{16}PcCu$  auf  $SiO_2$  zeigten, dass die Grenzflächenlage keinen Beitrag zum Stromtransport liefert. Eine genaue Zuordnung konnte hier aber noch nicht gefunden werden. Der Strom steigt mit zunehmender Filmdicke weiter an und besitzt ein Maximum bei etwa 30 nm mittlerer Filmdicke.

In Abbildung 90 ist im rechten Graphen die Ausgangskennlinie eines Transistors mit einem 40 nm dicken  $F_{16}PcCu$  Halbleiterfilm auf einem 450 nm dicken PMMA Dielektrikum abgebildet. Es ist die typische n-leitende Charakteristik von  $F_{16}PcCu$  Filmen bei Goldelektroden zu sehen. Der Strom steigt für positive Gate-Spannung an und geht von einem linearen Verhalten bei kleinen Source-Drain Spannungen in eine Sättigung für größere Spannungen über. Die Ladungsträgerbeweglichkeit lässt sich für den gezeigten Transistor zu  $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bestimmen. Die Beweglichkeit für das Wachstum auf PMMA stimmt somit gut mit den Beweglichkeiten auf  $SiO_2$  bei Raumtemperatur überein.

Für die Herstellung eines voll transparenten Transistors ist die Geometrie des Transistors von einer Bottom-Kontakt, Bottom-Gate Struktur zur einer Bottom-Kontakt, Top-Gate Struktur geändert worden (siehe Abbildung 91). Der Übergang zu dieser Struktur wurde durchgeführt, da die strukturierten ITO-Elektroden eine bessere Leitfähigkeit aufwiesen als die strukturierten PEDOT:PSS-Elektroden und es nicht möglich war ITO in einer Top-Kontaktstruktur herzustellen. Für die Gate-Elektrode ist jedoch die Leitfähigkeit von PEDOT:PSS ausreichend.

Im Rahmen der Masterthesis von Steffen Heuser sind die Source- und Drain-Elektroden durch Strukturieren von ITO realisiert worden. Auf diesen wird dann der organische Halbleiter abgeschieden und darauf dann das Gate-Dielektrikum aufgebracht. Da das Polymer aus Lösung aufgesponnen wird, spielt das Lösemittel eine wesentliche Rolle für die Verwendung auf einem organischen Halbleiter. Das Lösemittel Anisol, in welchem PMMA gelöst ist, löst auch den Halbleiter, wodurch eine Präparation eines PMMA Films auf einem Halbleiterfilm nicht möglich ist. Daher musste ein anderes Material als Dielektrikum verwendet werden. Hierzu wurde ein in Wasser gelöster Polyvinylalkohol (PVA) benutzt. Dieser formte jedoch keinen komplett geschlossenen Film. Um Kurzschlüsse zwischen den Elektroden zu vermeiden, wurde ein zweiter Film aus PVP (Polyvinylpyrrolidon) aufgebracht und danach chemisch unter Temperatureinfluss vernetzt, wie es auch schon in [126] beschrieben wurde. Hierauf ist zum Schluss eine Top-Gate Elektrode aus PEDOT:PSS präpariert worden. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Prozessschritte ist in [125] beschrieben.

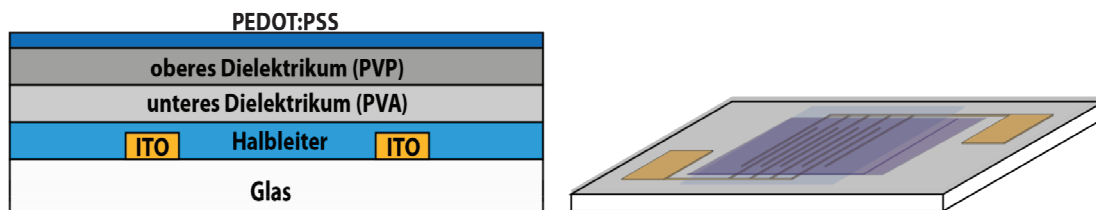


Abbildung 91: Schematischer Aufbau (links) und Skizze (rechts) des in Abbildung 92 gezeigten transparenten Transistors (aus [125]).

In Abbildung 92 ist ein Foto eines Transistors auf Basis von ITO Kontakten, einer PVA, PVP Doppelschicht als Dielektrikum sowie mit einem PEDOT:PSS Gate-Kontakt abgebildet. Man erkennt deutlich die Transparenz des Transistors. Als Halbleitermaterial ist hier das p-leitende Pentacen (siehe Abschnitt 4.1.1) verwendet worden. Jedoch haben die Prozessschritte bedingt durch die Top-Gate Struktur, im Besonderen das thermische Aushärten des Polymerfilms, welcher auf den organischen Halbleiter aufgebracht wurde, dazu geführt, dass der Pentacen Halbleiterfilm nicht mehr leitfähig war. Es wird vermutet, dass die Pentacen Moleküle aufgrund der Prozessschritte zum Teil in den Polymerfilm ein diffundiert sind und sich des Weiteren zersetzt haben [125].

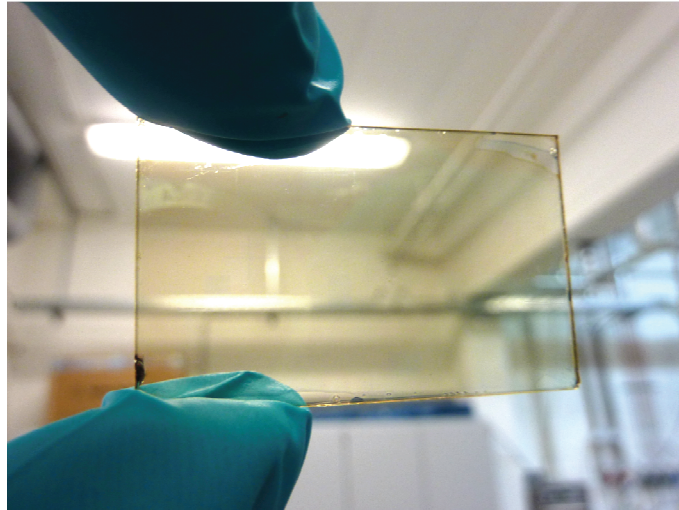


Abbildung 92: Bild eines transparenten Transistors auf Glas mit strukturierten ITO Elektroden und Pentacen als Halbleitermaterial. Das Dielektrikum besteht aus einer Doppelschicht aus PVA und PVP und der Gate-Kontakt aus PEDOT:PSS (aus [125]).

Verwendet man anstelle des Pentacen  $F_{16}PcCu$  als Halbleitermaterial lässt sich darauf das Dielektrikum abscheiden, ohne dass der Halbleiterfilm komplett zerstört wird. Jedoch sind mit den hier verwendeten Prozessschritten die Transistoreigenschaften bis jetzt noch nicht reproduzierbar. In Abbildung 93 ist die Ausgangskennlinie eines transparenten Transistors mit der in Abbildung 91 beschriebenen Struktur dargestellt. Es zeigt sich die typische Charakteristik eines  $F_{16}PcCu$  Halbleiterfilms (vergleiche Abschnitt 4.1.2). Jedoch ist der Einfluss eines Parallelwiderstandes im Ausgangskennlinienfeld zu erkennen (siehe Abschnitt 4.7.1). Die Ladungsträgerbeweglichkeit lässt sich aber zu  $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bestimmen.

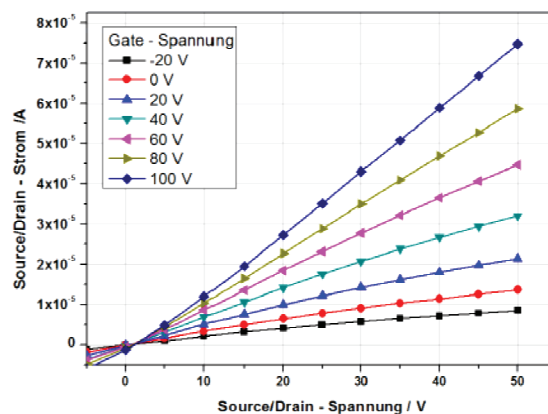


Abbildung 93: Ausgangskennlinie eines Transistors mit  $F_{16}PcCu$  als Halbleitermaterial. Das Dielektrikum besteht aus einer PVP, PVA Doppelschicht mit einer Dicke von  $1,4 \mu\text{m}$  und einem ITO Elektrodenabstand von  $40 \mu\text{m}$  (aus [125]).

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die erarbeiteten Prozesse der Strukturierung auf Polymersubstrate und auch Polymerfolien übertragbar sind. Der Si-Wafer kann dadurch ersetzt werden und es wird ermöglicht, transparente und flexible Substrate einzusetzen. Durch die Strukturierung von ITO und PEDOT:PSS konnten weiterhin transparente Source-Drain Elektroden hergestellt werden, welches jeweils mit einer PEDOT:PSS oder ITO Gate-Elektrode zu einem voll transparenten Transistor führt. Die hier gezeigten Transistoren mit  $F_{16}PcCu$  als Halbleitermaterial erzielten dabei aber noch keine vergleichbaren Ergebnisse mit den Transistoren auf  $SiO_2$  Substraten. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten technologischen Ansätze zeigen aber, dass unter weiterer Optimierung der Prozesse ein voll-organischer und flexibler Transistor möglich ist. Das wesentliche Problem liegt im Zusammenspiel der nasschemischen Prozesse und der darin eingesetzten Lösemittel zur Präparation unterschiedlicher organischer Filme übereinander, ohne den darunterliegenden Film jeweils zu verändern bzw. zu zerstören. Fraglich ist auch, ob die hier untersuchten Halbleitermaterialien den Ansprüchen an die Prozessierung vollends genügen oder ob andere Materialien eingesetzt werden müssen.

## 5. Schlussfolgerung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden geeignete Elektrodenstrukturen für organische Feldeffekttransistoren durch fotolithographische Prozesse erarbeitet. Weiterhin wurde das Wachstum von  $F_{16}PcCu$  auf morphologische und strukturelle Unterschiede hin untersucht und mit elektrischen Messungen in Zusammenhang gebracht. Detaillierte Betrachtungen des Ladungstransportes und von Kontaktwiderständen innerhalb von Systemen aus Metall und organischem Halbleiter wurden außerdem durchgeführt und die Möglichkeiten zur Herstellung von neuartigen Bauteilen untersucht.

Für organische Transistoren aus p-leitendem Pentacen lässt sich zusammenfassen, dass diese auf einer  $SiO_2$  Oberfläche ein Monolagenwachstum bei Raumtemperatur besitzen. In AFM-Aufnahmen konnten terrassenförmige Strukturen mit einer Stufenhöhe von 1,78 nm gemessen werden. Dies spricht für das Wachstum von stehenden Molekülen auf dem Substrat. Eine Ladungsträgerbeweglichkeit von  $0,012 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  konnte für Pentacen-Filme auf  $SiO_2$  bei Raumtemperatur bestimmt werden, welches einen mit der Literatur vergleichbaren Wert darstellt [28][54]. Unter Einfluss synthetischer Luft (20,5 %  $O_2$  in  $N_2$ ) konnten für die Transistoren fast keine Veränderungen festgestellt werden. Es zeigte sich ein geringes Ausheilen von Defekten über die Zeit. Die Ladungsträgerbeweglichkeit erhöht sich dadurch leicht auf  $0,015 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Das On/Off-Verhältnis steigerte sich ebenfalls von 35 700 auf 51 800. In der Literatur sind Pentacen-Transistoren an Umgebungsluft jedoch nicht stabil [64]. Dieses Verhalten wird auf den Einfluss von Luftfeuchtigkeit zurückgeführt, welches aber in dieser Arbeit nicht untersucht wurde.

Für das organische Halbleitermaterial  $F_{16}PcCu$  konnte für das Wachstum auf  $SiO_2$  im Kontakt mit den verwendeten Metallen wie zu erwarten ein n-leitendes Verhalten gefunden werden. Aus den schichtdickenabhängigen Messungen von  $F_{16}PcCu$  kann auf das Wachstumsverhalten der Moleküle geschlossen werden. Dabei zeigte sich die Ausbildung von ersten Leitungspfaden durch das Einsetzen des elektrischen Stroms und einen Anstieg der Leitfähigkeit bei 1,5 - 2 nm mittlerer Filmdicke. D.G. de Oteyza, E. Barrena und andere haben in spektroskopischen Messungen für das Wachstum von  $F_{16}PcCu$  auf  $SiO_2$  gezeigt, dass die Moleküle auf der  $SiO_2$  Oberfläche zunächst eine ungeordnete Grenzflächenlage ausbilden [73][74]. Die Grenzflächenlage besitzt dabei eine Höhe von 6,5 Å, welches für eine Doppellage aus liegenden Molekülen spricht. Weiterhin haben L. Lozzi und S. Santucci festgestellt, dass für die Abscheidung von  $F_{16}PcCu$  auf  $SiO_2$  die ersten Moleküle auf dem Substrat, durch die Wechselwirkung der Siliziumatome mit den Fluoratomen des  $F_{16}PcCu$ , partiell zersetzt werden. Es wird hier vermutet, dass diese Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften von  $F_{16}PcCu$ -Filmen hat [139]. Dies kann durch die schichtdickenabhängigen elektrischen Messungen bestätigt werden,

da sich die ersten Leitungspfade erst nach der Ausbildung der Grenzflächenlage bilden. Die Moleküle in der ungeordneten Grenzflächenlage liefern somit keinen Beitrag zum Stromtransport. Auf der Grenzflächenlage wachsen die Moleküle stehend auf dem Substrat in der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur weiter [74].

Der elektrische Strom bzw. die Leitfähigkeit des Films stieg bei weiterer Abscheidung von Molekülen stetig mit der Filmdicke an. Es bildeten sich größere Inseln aus Monolagen, welche mit der Zeit zusammenwachsen. Durch eine verringerte Anzahl von Korngrenzen und Oberflächenfallen, bedingt durch den Übergang von einzelnen Monolagen zu einer Volumenstruktur, kommt es zur Erhöhung der Anzahl freier Ladungsträger innerhalb des Halbleiters und dadurch zur Steigerung der Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit erreichte dabei aber einen maximalen Wert bei ca. 6 - 7 nm mittlerer Filmdicke. Dies entspricht in etwa 3 - 4 Monolagen aus stehenden  $F_{16}PcCu$  Molekülen auf der Grenzflächenlage. Das Erreichen eines maximalen Wertes für die Leitfähigkeit lässt sich durch den Übergang von einem reinen Lagen- zu einem Inselwachstum beschreiben. Die Wechselwirkungsenergie mit dem Substrat wird durch die darunterliegenden Lagen abgeschirmt. Ab einer gewissen Filmdicke wachsen die Moleküle dadurch in nicht-abgeschlossenen Lagen weiter, auf denen sich wiederum Moleküle abscheiden, ohne die darunterliegende Lagen abzuschließen. Hierdurch kommt es zu einem isolierten Inselwachstum, welches keine weiteren Leitungspfade ausbildet.

Die  $\beta_{bilayer}$ -Struktur wurde für das Wachstum von  $F_{16}PcCu$ -Filmen auf  $SiO_2$  nur für wenige Monolagen (2 - 3) auf der ungeordneten Grenzflächenlage gefunden. Die Anordnung der Moleküle geht danach für die aufwachsenden Lagen in die  $\beta$ -Struktur über. Daher lässt sich vermuten, dass der  $F_{16}PcCu$ -Film bis zum Maximum der Leitfähigkeit bei 6 nm aus Monolagen in der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur besteht. Das weitere Wachstum setzt sich dann in der  $\beta$ -Struktur fort.

Das beschriebene Wachstumsverhalten für  $F_{16}PcCu$  konnte in schichtdickenabhängigen optischen Absorptionsmessungen auf Glas bestätigt werden. Hier zeigte sich zu Beginn der Abscheidung die Bildung einer Grenzflächenlage gefolgt vom Wachstum der Moleküle in der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur durch das Auftreten der charakteristischen Absorptionsbanden. Nach den ersten Monolagen konnte dann weiterhin für das Wachstum der Moleküle ein Übergang in die  $\beta$ -Struktur gefunden werden. Es zeigte sich ein klarer Strukturwechsel beim Wachstum von  $F_{16}PcCu$  auf Glas, wie er auch in den elektrischen Messungen auf  $SiO_2$  vermutet wurde.

Nach Erreichen des Maximums sank die Leitfähigkeit mit zunehmender Filmdicke ab. Durch ein Überwiegen der Kohäsionsenergie gegenüber der Adhäsion der Moleküle zu den darunterliegenden Molekülen kommt es zur Umordnung der bereits abgeschlossenen Monolagen. Aus diesen werden Moleküle teilweise mit in die wachsenden Inseln eingebaut. Hierdurch werden



bereits etablierte Leitungspfade zerstört. Weiterhin ändert sich das Volumen zu Oberflächen-Verhältnis durch den Übergang vom Lagen- zum Inselwachstum. Die Rauigkeit nimmt von  $\text{RMS} = 0,7 \text{ nm}$  bei  $3 \text{ nm}$  mittlerer Filmdicke auf  $\text{RMS} = 2,4 \text{ nm}$  für einen  $50 \text{ nm}$  dicken  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$ -Film zu. Dies bedingt eine höhere Oberflächenfallenzustandsdichte für Ladungsträger, wodurch die Anzahl freier Ladungsträger sinkt. Ab  $22 \text{ nm}$  mittlerer Filmdicke stieg der elektrische Strom wieder an und die Leitfähigkeit geht in einen konstanten Wert über. Dies kann durch das Zusammenwachsen der Inseln erklärt werden, wodurch es zur Ausbildung von neuen Leitungspfaden kommt. Für noch dickere Filme stieg die Leitfähigkeit wieder etwas an, was auf das Ausheilen von Defekten in den unteren Lagen deutet.

Ein ähnliches Wachstum wie für  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf  $\text{SiO}_2$  wurde auch auf polymeren Substraten gefunden. Auf Polyimid und auf PU-Harz beginnt die Ausbildung erster Leitungspfade bereits etwas früher, bei  $1 - 1,5 \text{ nm}$  mittlerer Filmdicke. Dies lässt vermuten, dass sich auf den Polymeroberflächen eine dünnere Grenzflächenlage gegenüber  $\text{SiO}_2$  ausbildet oder sie sogar fehlt. Das Maximum der Leitfähigkeit liegt bei  $4,5 \text{ nm}$ , wiederum mit  $2 - 3$  Monolagen über dem Beginn der Leitfähigkeit. Es wird vermutet, dass auch hier von einem Wachstum in der  $\beta_{\text{bilayer}}$ -Struktur ausgegangen werden kann. Ein direkter Nachweis liegt hier aber bislang nicht vor. Bei weiterem Abscheiden von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  Molekülen kam es wiederum zum Absinken der Leitfähigkeit, welches wiederum auf eine Änderung des Wachstumsverhaltens zurückgeführt wird. Ein etwas anderes Wachstum von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  wurde auf PMMA gefunden. Hier zeigte sich der Anstieg des elektrischen Stroms erst bei  $10 \text{ nm}$  mittlerer Filmdicke. Gründe dafür können das Eindiffundieren der Moleküle in den Polymerfilm und chemische Reaktionen oder gar das Zersetzen der Moleküle an der Grenzfläche sein. Dies konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Der elektrische Strom zeigte aber auch hier ein Maximum, bei ca.  $30 \text{ nm}$ .

Betrachtet man neben der elektrischen Leitfähigkeit die Entwicklung der Transistorkenngrößen für das Wachstum von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf  $\text{SiO}_2$ , so zeigt sich, dass für dünne Filme die Ladungsträgerbeweglichkeit zusammen mit der Leitfähigkeit ansteigt. Sie erreicht bei  $6 - 7 \text{ nm}$  einen konstanten Wert. Dieses fällt mit dem Maximum der Leitfähigkeit zusammen. Gleichzeitig sinkt die Schwellspannung bis zu diesem Punkt auf ein Minimum ab. Durch das Monolagenwachstum der Moleküle wird mit zunehmender Filmdicke der Gesamtwiderstand durch neu hinzukommende parallele Leitungspfade verringert. Weiterhin verändert sich das Volumen zu Oberflächen-Verhältnis, wodurch die Dichte an Grenzflächenfallen abnimmt und die Anzahl freier Ladungsträger zunimmt. Hierdurch steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Schwellspannung sinkt. Ab dem Maximum der Leitfähigkeit verläuft die Ladungsträgerbeweglichkeit konstant, woraus sich schließen lässt, dass der Transport der Ladungsträger nur innerhalb der ersten Nanometer stattfindet. Dies ist nicht sonderlich verwunderlich, da aufgrund des elektrischen Feldes am Gate-Kontakt eine Anreicherung der Ladungsträger an der Halbleiter-Isolator Grenz-



fläche stattfindet, wodurch es zur Etablierung des leitfähigen Kanals kommt. Betrachtet man den Anstieg der Leitfähigkeit und auch der Beweglichkeit für dickere Filme ab etwa 25 nm aufgrund des Zusammenwachsens der Inseln und des Ausbildens von neuen Leitungspfaden lässt sich erkennen, dass der Anstieg im Vergleich zu sehr dünnen Filmen eine wesentliche geringere Steigung besitzt.

Im Allgemeinen lässt sich daher festhalten, dass der Beitrag an der elektrischen Leitung der Moleküle in der  $\beta$ -Struktur geringer ist als für Moleküle in der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur. Die  $\beta$ -Struktur besitzt eine wesentlich geringere Ladungsträgerbeweglichkeit gegenüber der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur. Die konstante Ladungsträgerbeweglichkeit ab einer bestimmten Filmdicke kann daher nicht nur auf eine Veränderung in der Morphologie, sondern auch auf strukturelle Veränderung im Film zurückgeführt werden. Eine bessere Performance der Transistoren könnte somit durch ein gezieltes Wachstum von dickeren F<sub>16</sub>PcCu-Filmen in der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur erreicht werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass auch Transistoren mit einem sehr dünnen Halbleiterfilm von nur 3 nm Dicke bereits eine Anreicherung von Ladungsträgern an der Halbleiter-Isolator Grenzfläche zulassen und ein Transistorverhalten zeigen. Die Eigenschaften entsprechen dabei genau den Werten, welche auch für Filme kontinuierlich beim Wachstum gemessen wurden. Es macht somit keinen Unterschied, ob ein Dünnschicht nach der Präparation oder während des Filmwachstums vermessen wird und zeigt die Relevanz der hier erarbeiteten Ergebnisse auch für die Entwicklung von Bauteilen.

Die Substrattemperatur spielte bei der Abscheidung eine wesentliche Rolle für das Wachstum von F<sub>16</sub>PcCu-Dünnschichten auf SiO<sub>2</sub>. In AFM-Messungen konnte gezeigt werden, dass höhere Temperaturen zu größeren Nadeln bzw. Kristallen führen. Die mittlere Oberflächenrauigkeit nimmt durch die Bildung von größeren Strukturen mit der Temperatur kontinuierlich bis zu einer Substrattemperatur von 100° C zu ( $RMS_{RT} = 2,4 \text{ nm}$ ,  $RMS_{75^\circ C} = 2,5 \text{ nm}$ ,  $RMS_{100^\circ C} = 3,8 \text{ nm}$ ). Für eine Substrattemperatur von 120° C beträgt die Oberflächenrauigkeit aber nur noch 2,0 nm, was für einen glatteren Film gegenüber niedrigeren Temperaturen spricht. Dies wird dadurch bestätigt, dass der Übergang vom Lagen- zum Inselwachstum bei höheren Filmdicken stattfindet, denn das Maximum der Leitfähigkeit liegt für Filme von  $T_{sub} = 120^\circ C$  bei 16 – 17 nm gegenüber den Filmen von  $T_{sub} = RT$  bei 6 - 7 nm mittlerer Filmdicke. Die gemessenen Ladungsträgerbeweglichkeiten in den Transistorstrukturen betragen für Filme bei Raumtemperatur  $(1,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , welche für höhere Temperaturen signifikant zunehmen. Aufgrund der größeren Strukturen kommt es zu einer geringeren Anzahl von Korngrenzen und Streuzentren innerhalb des Halbleiters und dadurch zur Steigerung der Ladungsträgerbeweglichkeit. Für eine Substrattemperatur von 120° C stieg die Ladungsträgerbeweglichkeit um eine Größenordnung auf  $(12,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  an. Diese deutlich höhere Ladungsträ-

gerbeweglichkeit und der spätere Übergang vom Lagen- zum Inselwachstum sprechen dafür, dass der Anteil an Molekülen, welche in der  $\beta_{bilayer}$ -Struktur gewachsen sind, in Filmen bei  $T_{\text{sub}} = 120^\circ \text{ C}$  höher ist als in Filmen, welche bei niedriger Substrattemperatur gewachsen sind.

Eine wichtige Frage zur Einordnung der Ergebnisse war die Beeinflussung des elektrischen Feldes auf das Wachstum der Moleküle. Denn für die Messungen der elektrischen Halbleitereigenschaften während des Filmwachstums, war es notwendig, ein elektrisches Feld anzulegen. In AFM-Messungen und auch durch den Vergleich der elektrischen Messungen konnten jedoch für die im Rahmen dieser Messung genutzten elektrischen Feldstärken keine Unterschiede festgestellt werden. Es wird also davon ausgegangen, dass hier das elektrische Feld keinen Einfluss auf das Filmwachstum von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  hat, im Gegensatz zu der in [115][116] beschriebene Beeinflussung des Filmwachstum durch elektrische Felder.

In weiteren Untersuchungen konnte die Stabilität von Transistoren mit  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  als Halbleitermaterial über vier Wochen hinweg gezeigt werden. Bei genauerer Betrachtung zeigten sich zwar Änderungen in den Eigenschaften, welche sich aber über die Zeit einem konstanten Wert annäherten. Der Verbleib des Transistors im Vakuum führte dabei zu einem Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit von  $\mu_{\text{FET}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf  $\mu_{\text{FET}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und ein Absinken der Schwellspannung von  $V_{\text{th}} = 11,2 \text{ V}$  auf  $V_{\text{th}} = 9,8 \text{ V}$ . Der Anstieg der Beweglichkeit kann durch das Ausheilen von Defekten innerhalb des Halbleiters begründet werden, was zu einer verringerten Anzahl an Ladungsträgerfallen und Streuzentren führt. Eine verminderte Fallenzustandsdichte führte weiterhin zu einer erhöhten Anzahl freier Ladungsträger und damit zum Absinken der Schwellspannung. Des Weiteren stieg das On/Off-Verhältnis über die Zeit etwas an, das durch einen höheren On-Strom, bedingt durch den Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit, hervorgerufen wird. Unter Einfluss synthetischer Luft sinkt dagegen die Ladungsträgerbeweglichkeit von  $\mu_{\text{FET}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  im Vakuum auf  $\mu_{\text{FET}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und über die Zeit von vier Wochen auf einen nahezu konstanten Wert von  $\mu_{\text{FET}} = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ab und die Schwellspannung stieg vergleichbar über die Zeit von  $7,6 \text{ V}$  auf  $11,2 \text{ V}$  an. Ursache hierfür wird im Eindiffundieren von Sauerstoff in den Halbleiterfilm vermutet, welcher strukturelle Veränderungen im Film hervorruft und weiterhin Akzeptorzustände für negative Ladungsträger bildet. Weiterhin steigt das On/Off-Verhältnis unter dem Einfluss von Luft um eine Größenordnung an. Dieses ist auf den Rückgang der Volumenleitfähigkeit, der Verringerung des Off-Stroms, durch Sauerstoffeinfluss zurückzuführen, welcher größer ist als die Verringerung des On-Stromes bedingt durch den Rückgang der Ladungsträgerbeweglichkeit. Ein ähnliches Verhalten konnte auch für ultra-dünne Filme gefunden werden. Dabei erreicht der dünnere Film von  $3 \text{ nm}$  Dicke schon nach wenigen Tagen einen konstanten Wert gegenüber den dickeren Filmen nach einigen Wochen, welches die Luftstabilität der Transistoren auf Basis von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  bestätigt.

Die Stabilität der Transistoren an Luft ist jedoch abhängig vom Material der Elektroden und somit von der Ladungsträgerinjektion der Metallelektroden in den organischen Halbleiter. Bei der Verwendung von Aluminium als Elektrodenmaterial konnte dabei eine starke Veränderung der Transistoreigenschaften an Luft festgestellt werden. Es trat hierbei ein sehr ausgeprägtes nichtlineares Verhalten der Transistorkennlinie auf. Simulationen von Transistorausgangskennlinien zeigten eine deutliche Beeinflussung der Transistoreigenschaften durch strukturelle Defekte und Ladungsträgerinjektionsbarrieren innerhalb des Transistors. Strukturelle Defekte, welche meist in der Gate-Isolationsschicht, dem Gate-Dielektrikum, vorhanden sind, führten dabei zu einer starken Veränderung der Ausgangskennlinie. Hierbei blieb jedoch der lineare Charakter der Strom-Spannungs-Kennlinie für kleine Drain-Spannungen erhalten. Ein nichtlineares Verhalten kann durch strukturelle Defekte, bzw. Leckströme zwischen den Elektroden, nicht hervorgerufen werden.

Simulationen von Injektionsbarrieren für Ladungsträger, die auf Grundlage des Schottky-Modells durchgeführt wurden, zeigten hingegen einen nichtlinearen Verlauf der Ausgangskennlinien. Unterschiedliche Höhen von Ladungsträgerinjektionsbarrieren wurden experimentell durch die Variation des Elektrodenmaterials (Au, Ag und Al) erwartet. Ungeachtet der Änderung der Austrittsarbeiten um 0,8 eV (Gold: 5,1 eV, Silber 4,9 eV, Aluminium 4,28 eV) wurde eine weitgehend gleichbleibende Injektionsbarriere zwischen 20 - 60 meV (Schottky-Barrieren-Äquivalent) gefunden. Eine geringe Varianz ist dabei auf einen unterschiedlichen Grad der Verunreinigung der Oberflächen zurückzuführen, welche zur Ausbildung von Grenzflächendipolen führt. Die Abweichung vom Schottky-Modell wird dabei durch das Auftreten von Grenzflächenzuständen bedingt, wodurch es zu einem Ladungstransfer vom Metall zum Halbleiter kommt. Es findet ein „Fermi-level-pinning“ im Halbleiter statt, da es nicht zur Angleichung der Ferminiveaus des Metall-Halbleiterkontaktes nach dem Schottky-Modell kommt. Erkennbar ist dies dadurch, dass sich die Barrierenhöhe nicht mit der Austrittsarbeit des Metalls ändert.

Die Verwendung von Aluminium als Elektrodenmaterial zeigte einen signifikanten Einfluss der Umgebungsluft auf das Verhalten der Transistoreigenschaften. Die Ladungsträgerinjektionsbarriere erhöhte sich von 60 meV auf 250 meV und die Ausdehnung der Bandverbiegung erweiterte sich von 55 nm auf 125 nm. Erklärt werden kann dies durch die Oxidation des Aluminiums, welches zu einer Verschiebung der Austrittsarbeit des Metalls und zu Dipolen in der Grenzfläche führt. Durch die Simulation konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit trotz der Injektionsbarriere und des nichtlinearen Verlaufs der Ausgangskennlinie gleich bleibt. Die Berechnung der Ladungsträgerbeweglichkeit nach dem klassischen Modell führt dabei zu fehlerhaften Ergebnissen. Bei nichtlinearem Kurvenverlauf muss daher eine Injektionsbarriere zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit berücksichtigt werden.

Die oben aufgeführten Halbleiteruntersuchungen und die durchgeführten Experimente zur Verwendung von Polymersubstraten lassen folgende Schlussfolgerungen für die Herstellung von Transistoren auf Basis von  $F_{16}PcCu$  als technisches Bauteil zu:

Die schichtdickenabhängigen Untersuchungen zeigen, dass die Transistoren optimale Eigenschaften bei einer Halbleiterdicke von etwa 7 – 8 nm aufweisen, bzw. wenn das Maximum der Leitfähigkeit erreicht ist. Dabei führt eine Substrattemperatur von 120° C zu einer deutlich höheren Ladungsträgerbeweglichkeit, welche potentiell schnellere Schaltgeschwindigkeiten der Transistoren ermöglichen kann. Weiterhin ist die nachgewiesene Stabilität der Transistoreigenschaften an Luft für reale Bauteile sehr wichtig.

Die Herstellung von fotolithographischen Elektrodenstrukturen konnte erfolgreich von  $SiO_2$  auf polymere Oberflächen übertragen werden. Hierzu wurde die Verwendung von polymeren Gate-Dielektrika (Polyimid, PU-Harz, PMMA, PVP, PVA) untersucht. Das Wachstum von  $F_{16}PcCu$  auf Polyimid und PU-Harz zeigte ähnliche Transistoreigenschaften, vergleichbar mit denen auf  $SiO_2$ . Weiterhin konnte die komplette Transistorstruktur auf transparente Polymersubstrate übertragen werden und es wurden erste Transistoren auf einer flexiblen Polymerfolie realisiert. Durch die Dicke des polymeren Dielektrikums von ca. 2  $\mu m$  sind aber hierbei wesentlich höhere Gate-Spannungen für den Betrieb des Transistors nötig.

Die fotolithographische Strukturierung von ITO und PEDOT:PSS ermöglichte weiterhin den Einsatz von transparenten Elektrodenmaterialien, welches im Hinblick auf voll-transparente Transistoren notwendig ist. Erste Transistoren mit ITO oder PEDOT:PSS zeigten dabei vielversprechende Ergebnisse für die Realisierung transparenter Transistoren, welche aber noch auf Glassubstraten hergestellt wurden. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen organischen Filme und deren Strukturierung sind noch zu optimieren.

Für einen voll-organischen Transistor muss die Strukturierung von PEDOT:PSS auf Polymersubstrate übertragen werden. Die Schwierigkeit liegt dabei in den einzelnen Strukturierungsschritten und in den Lösemitteln der eingesetzten Polymere. Weiterhin müssen die Polymerfilme für die Gate-Isolation bezüglich ihrer Dicke optimiert werden, um den Transistor mit kleineren Gate-Spannungen betreiben zu können. Des Weiteren ist das Kontaktverhalten von ITO und PEDOT:PSS zu  $F_{16}PcCu$  noch unzureichend bekannt und schichtdickenabhängige Messungen auf polymeren Substraten (Polyimid, PU-Harz, PMMA, PVP, PVA) könnten klären, ob auch hier die  $\beta_{bilayer}$ -Struktur des  $F_{16}PcCu$  die Eigenschaften des Transistors dominiert.

## Anhang

### A. Prozessschritte zur Herstellung der $\mu$ -Strukturen

#### *Oxidieren von Si-Wafern*

Die Siliziumwafer von Wacker-Chemitronic GmbH besitzen nur ein natives Oxid (siehe Anhang D Materialverzeichnis). Zur Verwendung innerhalb der Transistorstruktur muss eine dickere Oxidschicht zur Isolation des Silizium-Gates hergestellt werden. Hierzu sind folgende Schritte nötig:

1. Reinigen des Wafers in Aceton für drei Minuten im Ultraschallbad
2. nachfolgend drei Minuten im Ultraschallbad in Ethanol
3. anschließendes Abblasen der Ethanolreste mit Stickstoff
4. trockenes Oxidieren des Wafers bei 1100° C im Röhrenofen (Maxi-Centurion der Helmut Seier GmbH) für 6 Stunden, welches eine Oxidschichtdicke von etwa 300 nm erzeugt

#### *Aufbringen und Fotostrukturierung einer Lackmaske*

Das Aufbringen und Fotostrukturieren des Fotolacks findet im Lithographielabor des Laboratoriums für Materialwissenschaften innerhalb der Justus-Liebig Universität Gießen statt. Folgende Schritte sind hierfür durchzuführen:

1. Dehydrieren / Reinigen des Si-Wafers

Der Si-Wafer wird zunächst für 5 Minuten auf eine 180° C heiße Heizplatte gelegt. Anschließend in den Spincoater eingebracht, auf dem Chuck mit Unterdruck fixiert und auf dem drehenden Teller mit Aceton abgespült. Noch bei ausdrehendem Spincoater erfolgt die Trocknung des Substrats mit Stickstoff.

2. Aufbringen des Fotolacks

Es werden 300  $\mu$ l - 500  $\mu$ l des Fotolacks (ma-P1215 oder ma-N1420) mittels Pipette, in die Mitte des Substrates gegeben und bei 3000 U/Min für 3 Minuten aufgeschleudert.

3. Ausbacken des Lösemittels

Das Lösungsmittel des Fotolacks wird für 90 s (ma-P1215) bzw. 120 s (ma-N1420) auf einer 100° C heißen Heizplatte ausgebacken.

#### 4. Belichtung des Fotolacks

Die Belichtung des Fotolackes erfolgt im Maskaligner Suss MA 56 für 10 s (ma-P1215) bzw. 60 s (ma-N1420) mit UV-Licht durch eine entsprechende Fotomaske hindurch (siehe Anhang C).

#### 5. Entwicklung des Fotolacks

Zum Entwickeln der Struktur erfolgt abschließend ein Bad des Si-Wafers in der Entwicklerlösung. Hierbei werden je nach Fotolacktyp, die belichteten (Positivlack) oder unbelichteten (Negativlack) Stellen entfernt. Die Entwicklungszeit beträgt für den Fotolack ma-P1215 35 Sekunden im Entwickler ma-D331 und für ma-N1420 60 s in ma-D533. Nach Ablauf der Entwicklungszeit wird der Entwicklungsprozess durch Eintauchen in Wasser gestoppt und der Si-Wafer unter fließendem Wasser (voll-entsalzt) abgespült. Anschließend erfolgt eine Trocknung mit Stickstoff.

### ***Metallfilmabscheidung und Lift-Off Prozess***

Die Metallfilme werden mit der Sputteranlage Z400 der Firma Leybold-Heraeus (vorhanden im Institut für Angewandte Physik, JLU Gießen) hergestellt.

#### 1. Aufbringen einer Metallschicht

Für das Herstellen der Metallelektroden wird der Si-Wafer mit dem strukturierten Fotolack in die Sputteranlage eingeschleust und flächig darauf Metall abgeschieden. Für eine 50 nm dicke Metallschicht wird Silber für 2 Minuten und Gold für 4 Minuten bei 1,5 kV gesputtert.

#### 2. Lift-Off Prozess

Der Lift-Off Prozess findet in Aceton statt. Der mit Metall beschichtete Wafer wird dafür in ein Acetonbad gelegt und leicht geschwenkt, bis der Fotolack mit dem überflüssigen Metall entfernt ist (ggf. durch Unterstützung im Ultraschallbad).

#### 3. Reinigung und Trocknung

Abschließend wird das Substrat mit Ethanol abgespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

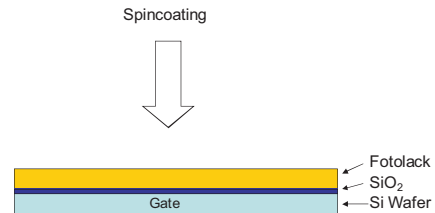
Die fertige Transistorstruktur ist in Abbildung 34 und Abbildung 35 zu sehen.

## B. Graphische Darstellung der Prozessschritte zur Erstellung eines OFETs

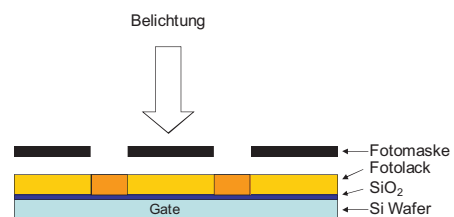
Als Substrat dient ein 2" Siliziumwafer mit einer 300 nm dicken Oxidschicht.



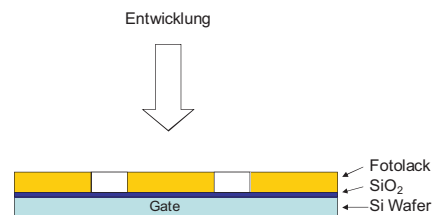
Die Strukturierung beginnt mit dem Auftragen des Fotolacks per Spincoating. Anschließend findet ein Pre-Bake statt, um das restliche Lösungsmittel des Fotolackes zu verdampfen.



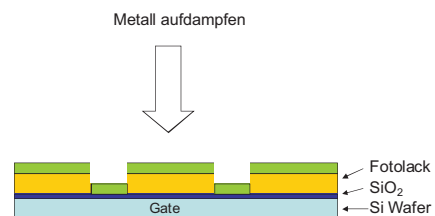
Danach wird der Fotolack mittels Belichtung durch einer Fotomaske mit UV-Licht strukturiert.



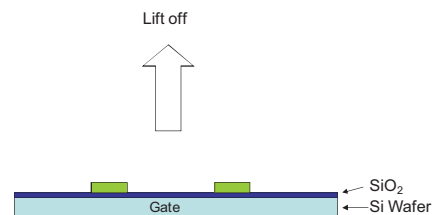
Anschließend findet eine Entwicklung des belichteten Fotolacks im entsprechenden Entwickler statt.



Für die Herstellung der metallischen Elektroden wird ein Metallfilm auf den strukturierten Fotolack aufgebracht.



Danach wird der überflüssige Metallfilm und Fotolack mittels Lift-Off Prozess entfernt und man erhält die fertigen Transistor-Substrate in der Bottom-Gate, Bottom-Kontakt Geometrie.



Einen organischen Feldeffekttransistor erhält man durch Aufbringen des organischen Halbleiters mittels PVD.

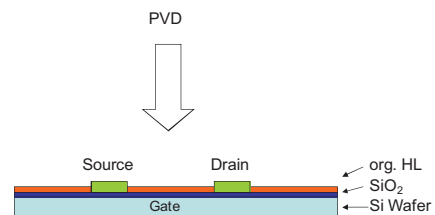


Tabelle 8: Abfolge der Prozessschritte zur Erstellung eines organischen Feldeffekttransistors.



### C. Masken für die Fotolithographie

In Abbildung 94 ist auf der linken Seite die Maske CK 1 dargestellt. Sie besteht aus 12 Transistorstrukturen mit unterschiedlichen Elektrodenabständen ( $40\text{ }\mu\text{m}$ ,  $20\text{ }\mu\text{m}$ ,  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $5\text{ }\mu\text{m}$ ). In Tabelle 9 sind die Abmessungen der unterschiedlichen Strukturen aufgelistet. Auf der rechten Seite in Abbildung 94 ist eine Struktur mit einem Elektrodenabstand von  $40\text{ }\mu\text{m}$  vergrößert zu sehen. In grün ist hier die Interdigitalstruktur der Source-, Drain-Elektroden und in hellgrün die jeweiligen Kontaktflächen zur Kontaktierung der Source- und Drain-Elektroden dargestellt.

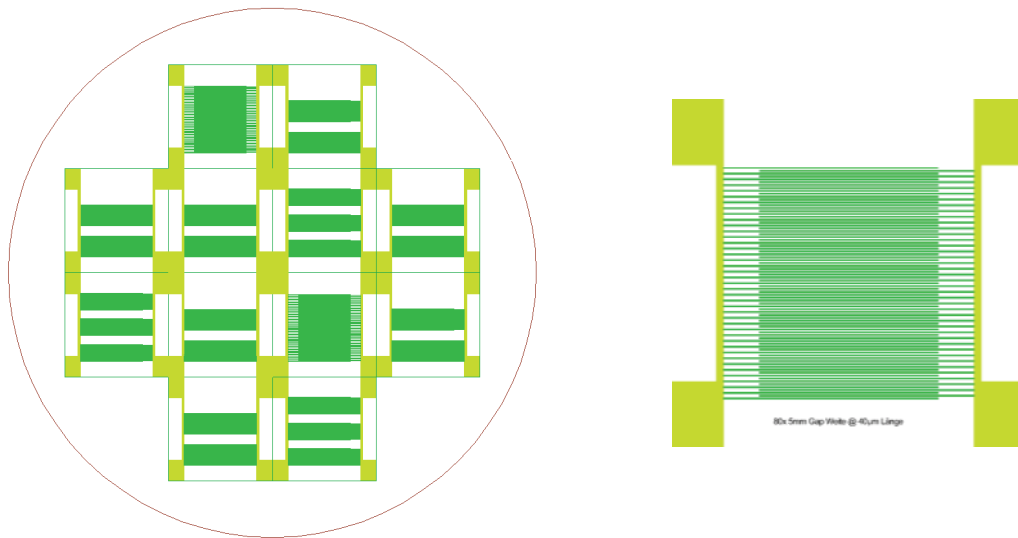


Abbildung 94: Fotolithographiemaske CK\_20080520\_005 (Maske CK 1) für einen 2 Zoll Wafer mit 12 Transistor Kontaktstrukturen (links). Transistorstruktur mit einer Kanallänge von  $40\text{ }\mu\text{m}$  (rechts). Die einzelnen Strukturen besitzt eine Größe von  $10 \times 10\text{ mm}$ , welches auch die Substratgröße definiert.

Länge	Weite	Verhältnis	Anzahl
$40\text{ }\mu\text{m}$	$400\text{ mm}$	$10\text{ }000$	2
$20\text{ }\mu\text{m}$	$600\text{ mm}$	$30\text{ }000$	3
$10\text{ }\mu\text{m}$	$1000\text{ mm}$	$100\text{ }000$	5
$5\text{ }\mu\text{m}$	$2000\text{ mm}$	$400\text{ }000$	2

Tabelle 9: Abmessungen der Elektrodenstrukturen auf der Fotolithographie Maske CK\_20080520\_005 (Maske CK 1).

In Abbildung 95 links ist die Maske CK 2 respektive Maske CK 3 dargestellt. Zusehen sind in blau die Schnittmarken für die Vereinzelung der Strukturen. Auf der rechten Seite in Abbildung 95 ist eine Struktur mit einem Elektrodenabstand von  $40\text{ }\mu\text{m}$  vergrößert zu sehen. In grün ist wiederum die Interdigitalstruktur der Source-, Drain-Elektroden und in hellgrün die jeweiligen Kontaktflächen zur Kontaktierung der Source- und Drain-Elektroden abgebildet. Die Maske CK 3 stellt dabei nur eine invertierte Maske zu CK 2 da.

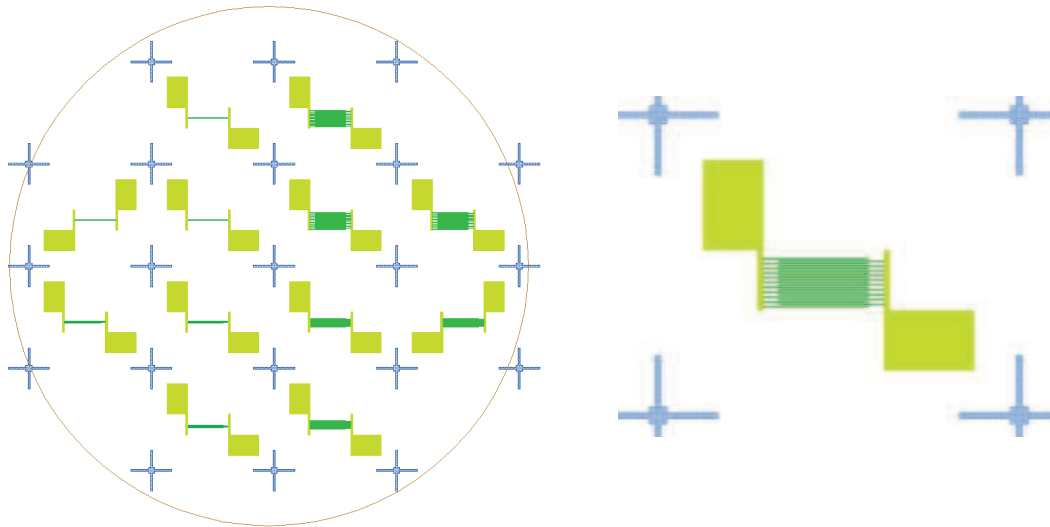


Abbildung 95: Fotolithographiemaske CK\_20091207\_017 (Maske CK 2) für einen 2 Zoll Wafer mit 12 Transistor Kontaktstrukturen (links). Transistorstruktur mit einer Kanallänge von  $40\text{ }\mu\text{m}$  (rechts). Die Substrate besitzt eine Kantenlänge von  $10 \times 12\text{ mm}$ . Die blauen Kreuze dienen als Schnittmarken.

Länge	Weite	Verhältnis	Anzahl
$40\text{ }\mu\text{m}$	$60\text{ mm}$	$1500$	$3$
$20\text{ }\mu\text{m}$	$60\text{ mm}$	$3000$	$3$
$10\text{ }\mu\text{m}$	$30\text{ mm}$	$3000$	$3$
$5\text{ }\mu\text{m}$	$15\text{ mm}$	$3000$	$3$

Tabelle 10: Abmessungen der Elektrodenstrukturen für die Fotolithographiemasken CK\_20091207\_017 (Maske CK 2) und CK\_20100526\_022 (Maske CK 3).

## D. Materialverzeichnis

In der folgenden Tabelle sind alle in dieser Arbeit verwendeten Materialien aufgelistet.

Bezeichnung	Hersteller / Lieferant	Reinheit	Bemerkung
<i>Aceton</i>	<i>Roth</i>	$\geq 99,8 \%$	
<i>Ethanol</i>	<i>Roth</i>	$\geq 99,8 \%$	<i>MEK</i>
<i>Isopropanol</i>	<i>Roth</i>	$\geq 99,8 \%$	
<i>Positivlack ma-P1215</i>	<i>MicroResist</i>		<i>besitzt bei 3000 rpm eine Dicke von 1,5 <math>\mu\text{m}</math></i>
<i>Entwickler ma-D331</i>	<i>MicroResist</i>		<i>Entwickler für Positivlack</i>
<i>Negativlack ma-N1420</i>	<i>MicroResist</i>		<i>besitzt bei 3000 rpm eine Dicke von 2 <math>\mu\text{m}</math></i>
<i>Entwickler ma-D533s</i>	<i>MicroResist</i>		<i>Entwickler für Negativlack</i>
<i>Gold</i>			<i>vorhanden in Sputteranlage</i>
<i>Silber</i>			<i>vorhanden in Sputteranlage</i>
<i>Aluminium</i>			<i>Verdampfungsanlage</i>
<i>Synthetische Luft</i>	<i>Air Liquide</i>	$\geq 99,999 \%$	<i>20,5 % <math>\text{O}_2</math> in <math>\text{N}_2</math></i>
<i>Stickstoff</i>	<i>Air Liquide</i>	$\geq 99,999 \%$	
<i>Argon</i>	<i>Air Liquide</i>	$\geq 99,999 \%$	
<i>Glas Substrate</i>	<i>Corning</i>		<i>Corning 1737</i>
<i>Silizium Substrate</i>	<i>Si-Mat oder Wacker</i>		<i>siehe Probenverzeichnis</i>
<i>Polyimid</i>	<i>HD Microsystems</i>		<i>PI 2610</i>
<i>Pentacen</i>	<i>Sigma-Aldrich</i>	$\geq 99,9 \%$	
<i>F<sub>16</sub>PcCu</i>	<i>Bereitgestellt von Prof. D. Wöhrle, Universität Bremen</i>		<i>aufgereinigt mittels 3 Zonensublimation (bei <math>5 \cdot 10^{-6}</math> mbar)</i>

Tabelle 11: Auflistung der verwendeten Materialien und ihrer Spezifikationen.

## E. Substrattabelle

Für die Siliziumwafer Substrate kamen zwei unterschiedliche Quellen zum Einsatz. In den Tabellen sind die Spezifikationen der jeweiligen Siliziumwafer aufgelistet.

<b>Hersteller:</b>	<b>Si-Mat Silicon Materials</b>
<b>Durchmesser:</b>	<i>2 Zoll</i>
<b>Typ:</b>	<i>n+, Sb dotiert</i>
<b>Orientierung:</b>	<i>[100]</i>
<b>Herstellung:</b>	<i>Czochralski Verfahren</i>
<b>Widerstand:</b>	<i>0,005 - 0,025 Ohm cm</i>
<b>Dicke:</b>	<i>275 ± 25 µm</i>
<b>Front:</b>	<i>poliert</i>
<b>Rückseite:</b>	<i>geätzt</i>
<b>Beschichtung:</b>	<i>300 nm thermisches Oxid auf beiden Seiten</i>

Tabelle 12: Spezifikationen der Siliziumwafer von Si-Mat Silicon Materials.

<b>Hersteller:</b>	<b>Wacker-Chemitronic GmbH</b>
<b>Durchmesser:</b>	<i>2 Zoll</i>
<b>Typ:</b>	<i>n+, As dotiert</i>
<b>Orientierung:</b>	<i>[111]</i>
<b>Herstellung:</b>	<i>Czochralski Verfahren</i>
<b>Widerstand:</b>	<i>0,0055 - 0,0075 Ohm cm</i>
<b>Dicke:</b>	<i>280 ± 15 µm</i>
<b>Front:</b>	<i>poliert</i>
<b>Rückseite:</b>	<i>geätzt</i>
<b>Beschichtung:</b>	<i>natives Oxid (300 nm thermisches Oxid wurde nachträglich erstellt)</i>

Tabelle 13: Spezifikationen der Siliziumwafer von Wacker-Chemitronic GmbH.

In der folgenden Tabelle sind die Nummern und Bezeichnungen der strukturierten Wafer aufgelistet.

Wafer- Nummer	Wafer- Hersteller	Foto- maske	Kontakt- metall	Metall- dicke
<i>C013</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Silber</i>	<i>100 nm</i>
<i>C014</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Silber</i>	<i>100 nm</i>
<i>C015</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Silber</i>	<i>100 nm</i>
<i>C016</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Silber</i>	<i>100 nm</i>
<i>C017</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Silber</i>	<i>100 nm</i>
<i>C018</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Silber</i>	<i>100 nm</i>
<i>C019</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Silber</i>	<i>100 nm</i>
<i>C020</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Silber</i>	<i>100 nm</i>
<i>C023</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Silber</i>	<i>100 nm</i>
<i>C024</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Silber</i>	<i>100 nm</i>
<i>C025</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C026</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C034</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C042</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C044</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C045</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 1</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C059</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C060</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C065</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C066</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C075</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C076</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C077</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C078</i>	<i>Wacker</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C083</i>	<i>Si-mat</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C084</i>	<i>Si-mat</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C085</i>	<i>Si-mat</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C088</i>	<i>Si-mat</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<i>C091</i>	<i>Si-mat</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>

<b>C092</b>	<i>Si-mat</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<b>C093</b>	<i>Si-mat</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<b>C094</b>	<i>Si-mat</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<b>C095</b>	<i>Si-mat</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>
<b>C096</b>	<i>Si-mat</i>	<i>CK 3</i>	<i>Gold</i>	<i>50 nm</i>

Tabelle 14: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Substrate und die Art der Prozessierung der Siliziumwafer.

Die in der Tabelle fehlenden Wafernummern sind strukturierte Wafer, welche von anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe verwendet wurden und in dieser Arbeit keine Verwendung fanden.

## F. Probentabelle

In der folgenden Tabelle 15 sind alle in dieser Arbeit zitierten Proben mit Probennummern und ihrer Prozessparameter aufgelistet. Dabei handelt es sich immer um eine der 12 Transistorstrukturen eines strukturierten Wafers. Alle Einträge stehen für einen prozessierten organischen Feldeffekttransistor.

Substrat	Z [μm]	Metall	Halb- leiter	Rate [nm/min]	Dicke [nm]	T <sub>sub</sub> [°C]	μ <sub>FET</sub> [10 <sup>-3</sup> cm <sup>2</sup> /Vs]	RMS [nm]
C092	40	Gold	Pentacene	0,5	50	120		
C092	40	Gold	Pentacene	0,45	80	RT	12	
C091	40	Gold	Pentacene	0,5	50	RT		9,2
C091	40	Gold	Pentacene	0,5	50	RT		
C088	20	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	6	RT		
C088	20	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	60	RT	2,5	2,4
C088	20	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	50	120	12,9	1,9
C088	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	60	RT	1,5	
C088	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	62	120	13,5	
C085	20	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	170	RT	3,7	
C085	20	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,4	7	120	0,5	0,9
C085	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,4	7	120	1,7	
C085	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	50	RT	1,7	2,4
C085	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,6	15	RT		
C084	20	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,8	8	120		1,1
C084	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	50	120	10,3	2,1
C084	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	50	120	8,1	1,9
C077	20	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,3	14	120		
C075	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	40	RT	1,2	
C075	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	50	120	11	
C065	20	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	75	100		3,8
C065	20	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	50	120		2,5
C065	20	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,4	6,5	120		
C065	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	60	75	1,5	2,6
C060	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	50	RT	1,1	
C060	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,4	13	RT		



<b>C059</b>	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,3	21	120		
<b>C057</b>	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	40	125		
<b>C057</b>	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	60	100		
<b>C057</b>	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	50	75	19,3	2,4
<b>C057</b>	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,35	29	75		1,8
<b>C045</b>	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,3	34	RT		
<b>C044</b>	20	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,3	15	RT		
<b>C034</b>	20	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,45	3	RT	0,7	0,6
<b>C034</b>	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	135	RT	0,9	
<b>C026</b>	40	Gold	F <sub>16</sub> PcCu	0,4	40	RT	1,5	3,3
<b>C023</b>	20	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,3	54	RT	0,2	
<b>C020</b>	20	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,25	82	RT		
<b>C020</b>	20	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,2	75	RT		
<b>C019</b>	20	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,5	80	RT	2,0	
<b>C019</b>	40	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,25	51	RT		
<b>C018</b>	20	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,35	50	RT	2,1	
<b>C017</b>	20	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,4	52	RT		
<b>C017</b>	40	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,3	75	RT	1,8	
<b>C015</b>	40	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,25	40	RT		
<b>C014</b>	20	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,2	40	RT	0,3	
<b>C014</b>	40	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,3	65	RT	0,2	
<b>C013</b>	20	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,3	50	RT		
<b>C011</b>	40	Silber	F <sub>16</sub> PcCu	0,2	60	RT	4,4	

Tabelle 15: Auflistung der im Rahmen dieser Arbeit zitierten Proben. Falls weitere Proben und Ergebnisse dargestellt werden, wird im Text die genaue Herstellung und Präparierung erläutert oder auf die jeweilige Quelle verwiesen.

## G. Protokoll Polyimidbeschichtung

- Alle Versuche erfolgten mit Siliziumwafer Stücken (in der Größe ca. 11 - 13 mm x 15 - 18 mm), die Oberfläche bildet eine ca. 300 nm dicke Siliziumdioxidschicht.
- Zur Beschichtung mit Polyimid wurde ein Polyimidlösung / Pyralin T9039 - Gemisch im Verhältnis 80:20 verwendet.
- Die Substrate wurden vor der Beschichtung mit Polyimid mit Aceton gereinigt.

### Applikation der Polyimidlösung (80:20)

- Substrate vor der Beschichtung kurz mit Stickstoff abpusten.
- Polyimidlösung mittels Glasstab ovalförmig auf die Mitte des Waferstückes aufbringen, ohne Ruhen
- 60 s bei 4000 UpM rotiert.

### Backen des Polyimidfilms:

Die Substrate wurden auf einem Objektträger in den Röhrenofen überführt. Stickstoff wurde aus dem vorher gefüllten Luftsack eingeleitet und das Glassrohr mit Stickstoff ca. 2 Minuten gespült. Anschließend wurden die Substrate 2 h bei 300° C unter Stickstoffatmosphäre gebacken. Danach wurde unter Stickstoffatmosphäre auf RT abgekühlt.

## H. Übersicht der schichtdickenabhängigen Transistorgrößen für Silber-elektroden

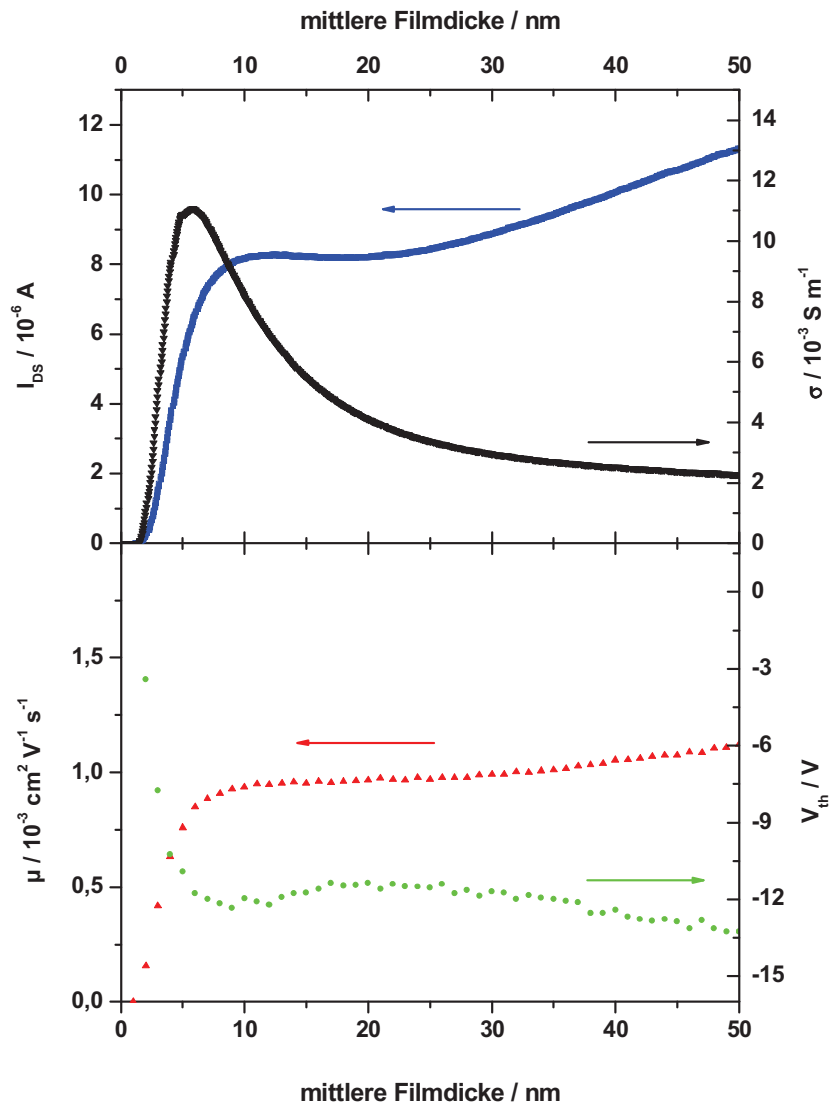


Abbildung 96: Übersicht der schichtdickenabhängigen Transistorkenngrößen. Hierbei sind die Elektroden aus Silber und haben einen Abstand von  $40 \mu\text{m}$ . Gezeigt ist die Leitfähigkeit (schwarz), der Source-Drain Strom (blau), die Ladungsträgerbeweglichkeit (rot) und die Schwellspannung (grün) während des Filmwachstumes von  $\text{F}_{16}\text{PcCu}$  auf  $\text{SiO}_2$  bei Raumtemperatur.

## Abkürzungsverzeichnis

FET	Feldeffekttransistor
OFET	organischer Feldeffekttransistor
MISFET	Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor
TFT	Thin Film Transistor
AMOLED	Active Matrix Organic Light Emitting Diode
AMLCD	Active Matrix Liquid Cristal Display
RFID	Radio Frequency Identification
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
F <sub>16</sub> PcCu	perfluoriertes Phthalocyaninatokupfer
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
OTS	Octadecyltrichlorosilan
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PSS	Polystyrolsulfonat
PU	Polyurethan
PI	Polyimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PET	Polyethylenterephthalat
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
EA	Elektronenaffinität
IE	Ionisationsenergie
E <sub>F</sub>	Fermienergie
v <sub>D</sub>	Driftgeschwindigkeit
E	elektrische Feldstärke

K	Kelvin
C	Celsius
k	Bolzmankonstante
T	Temperatur
$T_{\text{sub}}$	Substrattemperatur
h	Plancksches Wirkungsquantum
q	elektrische Ladung
U	elektrische Spannung
I	elektrischer Strom
$V_G$	Gate-Spannung
$V_D$	Drain-Spannung
$I_D$	Drain-Strom
$V_{\text{Th}}$	Schwellspannung
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit
$\mu_{\text{sat}}$	Ladungsträgerbeweglichkeit im linearen Bereich
$\mu_{\text{lin}}$	Ladungsträgerbeweglichkeit im Sättigungsbereich
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit
L	Kanallänge des Transistors
Z	Kanalweite des Transistors
d	Oxiddicke des Transistors
D	Halbleiterdicke
X	Potentialabfalllänge

**Literaturverzeichnis**

- [1] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices, 3rd Edition*. John Wiley and Sons, 2007, p. 815.
- [2] I. Ferain, C. a Colinge, and J.-P. Colinge, "Multigate transistors as the future of classical metal-oxide-semiconductor field-effect transistors.," *Nature*, vol. 479, no. 7373, pp. 310–316, Nov. 2011.
- [3] H. Klauk, "Organic thin-film transistors," *Chemical Society reviews*, vol. 39, no. 7, pp. 2643–66, Jul. 2010.
- [4] R. A. Street, "Thin-Film Transistors," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 20, pp. 2007–2022, May 2009.
- [5] A. J. Snell, K. D. Mackenzie, W. E. Spear, P. G. LeComber, and A. J. Hughes, "Application of amorphous silicon field effect transistors in addressable liquid crystal display panels," *Applied Physics*, vol. 24, no. 4, pp. 357–362, Apr. 1981.
- [6] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Mascaro, "Organic thin-film transistors: A review of recent advances," *IBM Journal of Research and Development*, vol. 45, no. 1, pp. 11–27, Jan. 2001.
- [7] S. H. Jin, J. S. Yu, C. A. Lee, J. W. Kim, B. Park, and J. D. Lee, "Pentacene OTFTs with PVA Gate Insulators on a Flexible Substrate," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 44, no. 1, pp. 181–184, 2004.
- [8] M. C. Barr, J. a Rowehl, R. R. Lunt, J. Xu, A. Wang, C. M. Boyce, S. G. Im, V. Bulović, and K. K. Gleason, "Direct Monolithic Integration of Organic Photovoltaic Circuits on Unmodified Paper.," *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, no. i, pp. 1–6, Jul. 2011.
- [9] K. Tsukagoshi, J. Tanabe, I. Yagi, K. Shigeto, K. Yanagisawa, and Y. Aoyagi, "Organic light-emitting diode driven by organic thin film transistor on plastic substrates," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 6, p. 064506, 2006.
- [10] W. Clemens, W. Fix, J. Ficker, A. Knobloch, and A. Ullmann, "From polymer transistors toward printed electronics," *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 07, pp. 1963–1973, Mar. 2004.
- [11] T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muires, M. A. Haase, D. E. Vogel, and S. D. Theiss, "Recent Progress in Organic Electronics : Materials , Devices , and Processes," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 23, pp. 4413–4422, 2004.
- [12] H. E. Katz and J. Huang, "Thin-Film Organic Electronic Devices," *Annual Review of Materials Research*, vol. 39, no. 1, pp. 71–92, Aug. 2009.
- [13] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, "Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics," *Advanced Materials*, vol. 14, no. 2, pp. 99–117, Jan. 2002.
- [14] W. Brütting, "Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials," *Organic Electronics*, vol. 2, no. 1, pp. 1–36, Mar. 2001.

- [15] “OLEDs Replacing LCDs in Mobile Phones,” *EDN*, 2005. [Online]. Available: <http://www.edn.com/electronics-news/>. [Accessed: 04-Jul-2005].
- [16] “Samsung SDI is the world’s leading OLED producer,” *oled-info.com*, 2004. [Online]. Available: [http://www.oled-info.com/market\\_reports/](http://www.oled-info.com/market_reports/). [Accessed: 03-Dec-2004].
- [17] G. PALUMBO and M. PENNISI, “AMOLED pixel driver circuits based on poly-Si TFTs: A comparison,” *Integration, the VLSI Journal*, vol. 41, no. 3, pp. 439–446, May 2008.
- [18] T. D. Nielsen, C. Cruickshank, S. Foged, J. Thorsen, and F. C. Krebs, “Business, market and intellectual property analysis of polymer solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 10, pp. 1553–1571, Oct. 2010.
- [19] D. Wöhrle and O. R. Hild, “Organische Solarzellen. Energie der Zukunft,” *Chemie in unserer Zeit*, vol. 44, no. 3, pp. 174–189, Jun. 2010.
- [20] B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner, “High-performance semiconducting polythiophenes for organic thin-film transistors,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 11, pp. 3378–9, Mar. 2004.
- [21] H. Sirringhaus, “Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors,” *Advanced Materials*, vol. 17, no. 20, pp. 2411–2425, Oct. 2005.
- [22] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, and O. Inganäs, “Field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene),” *Applied Physics Letters*, vol. 53, no. 3, p. 195, 1988.
- [23] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, and D. L. Anderson, “Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes),” *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 58, no. 4, pp. 904–912, Feb. 1993.
- [24] Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, “Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 26, p. 4108, 1996.
- [25] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, “Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility,” *Nature materials*, vol. 5, no. 4, pp. 328–33, Apr. 2006.
- [26] R. R. Lunt, B. E. Lassiter, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, “Organic vapor phase deposition for the growth of large area organic electronic devices,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 23, p. 233305, 2009.
- [27] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, “Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 2, p. 268, 2002.
- [28] B. Nickel, M. Fiebig, S. Schiefer, M. Göllner, M. Huth, C. Erlen, and P. Lugli, “Pentacene devices: Molecular structure, charge transport and photo response,” *PSSa*, vol. 533, no. 3, pp. 526 – 533, 2008.



- [29] G. Paasch, S. Karg, W. Riess, S. Scheinert, T. Lindner, and C. Rost-Bietsch, "Operation and properties of ambipolar organic field-effect transistors," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 8, p. 084505, 2005.
- [30] S. P. Singh, A. Sellinger, and A. Dodabalapur, "Electron transport in copper phthalocyanines," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 4, p. 044509, 2010.
- [31] N. Benson, C. Melzer, R. Schmechel, and H. von Seggern, "Electronic states at the dielectric/semiconductor interface in organic field effect transistors," *PSSa*, vol. 487, no. 3, pp. 475 – 487, 2008.
- [32] C. Siol, C. Melzer, and H. von Seggern, "Electron trapping in pentacene based p- and n-type organic field-effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 13, p. 133303, 2008.
- [33] W. Brütting, A. Opitz, and M. Bronner, "Ambipolar charge carrier transport in organic semiconductor blends of phthalocyanine and fullerene," *PSSa*, 2008.
- [34] M. Ahles, R. Schmechel, and H. von Seggern, "n-type organic field-effect transistor based on interface-doped pentacene," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 19, p. 4499, 2004.
- [35] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, and K. R. Mann, "Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 23, pp. 4436–4451, Nov. 2004.
- [36] J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, and X. Zhan, "n-Type organic semiconductors in organic electronics.," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 34, pp. 3876–3892, Sep. 2010.
- [37] Z. Bao, A. J. Lovinger, and J. Brown, "New Air-Stable n -Channel Organic Thin Film Transistors," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 1, pp. 207–208, Jan. 1998.
- [38] H. Tada, H. Touda, M. Takada, and K. Matsushige, "Field Effect Mobility of F16PcCu Films in Various Gas Atmospheres," *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, no. 3, pp. 667–671, 1999.
- [39] H. Brinkmann, C. Kelting, S. Makarov, O. Tsaryova, G. Schnurpfeil, D. Wöhrle, and D. Schlettwein, "Fluorinated phthalocyanines as molecular semiconductor thin films," *physica status solidi (a)*, vol. 205, no. 3, pp. 409–420, Mar. 2008.
- [40] W. Michaelis, D. Wöhrle, and D. Schlettwein, "Organic n-channels of substituted phthalocyanine thin films grown on smooth insulator surfaces for organic field effect transistors applications," *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 7, pp. 2040–2048, 2004.
- [41] H. Brinkmann, "Dissertation: Elektrische und optische Charakterisierung dünner Filme substituierter Phthalocyanine," Justus-Liebig-Universität Gießen, 2010.
- [42] C. Kelting, "Dissertation: Wachstum von Zink-Phthalocyanin-Filmen auf Si und Eignung als Material für eine Hybridsolarzelle," Justus-Liebig-Universität Gießen, 2011.

- [43] F. Dinelli, M. Murgia, P. Levy, M. Cavallini, F. Biscarini, and D. de Leeuw, "Spatially Correlated Charge Transport in Organic Thin Film Transistors," *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 11, pp. 90–93, Mar. 2004.
- [44] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, and F. Garnier, "The oligothiophene-based field-effect transistor: How it works and how to improve it," *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 1, pp. 528–532, 1990.
- [45] B.-N. Park, S. Seo, and P. G. Evans, "Channel formation in single-monolayer pentacene thin film transistors," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 11, pp. 3506–3511, Jun. 2007.
- [46] J. Lee, K. Kim, J. H. Kim, S. Im, and D.-Y. Jung, "Optimum channel thickness in pentacene-based thin-film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 23, p. 4169, 2003.
- [47] S. Hoshino, T. Kamata, and K. Yase, "Effect of active layer thickness on device properties of organic thin-film transistors based on Cu(II) phthalocyanine," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 10, p. 6028, 2002.
- [48] A. Hädener and H. Kaufmann, *Grundlagen der organischen Chemie*. Birkhäuser Verlag, 2006.
- [49] K. Leo, "Organic Semiconductor World." [Online]. Available: <http://www.orgworld.de/>. [Accessed: 17-Jun-2012].
- [50] M. Schwoerer and C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley-VCH, 2005.
- [51] A. Kahn, N. Koch, and W. Gao, "Electronic Structure and Electrical Properties of Interfaces between Metals and pi-Conjugated Molecular Films," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 41, pp. 2529–2548, 2003.
- [52] M. C. J. M. Vissenberg and M. Metters, "Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors," *Physical Review B*, vol. 57, no. 20, pp. 12964–12967, May 1998.
- [53] B. Schmidt, M. Hettler, and G. Schön, "Charge correlations in polaron hopping through molecules," *Physical Review B*, vol. 82, no. 15, pp. 1–12, Oct. 2010.
- [54] G. Horowitz, "Organic Field-Effect Transistors," *Advanced Materials*, vol. 10, no. 5, pp. 365–377, Mar. 1998.
- [55] S. J. Konezny, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli, "Hopping and trapping mechanisms in organic field-effect transistors," *Physical Review B*, vol. 81, no. 4, pp. 1–12, Jan. 2010.
- [56] F. Schreiber, S. Kowarik, S. Seller, and A. Gerlach, "In-situ X-ray scattering studies of OFET interfaces," *PSSa*, vol. 474, no. 3, pp. 461 – 474, 2008.
- [57] J. Venables, G. Spiller, and M. Hanbücken, "Nucleation and growth of thin films," *Reports on Progress in Physics*, vol. 47, pp. 399–459, 1984.
- [58] S. R. Forrest, "Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques," *Chemical reviews*, vol. 97, no. 6, pp. 1793–1896, Oct. 1997.

- [59] J. Simon and J. André, *Molecular Semiconductors*. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
- [60] M. Kasha, "Molecular electronic spectroscopy," *Annual review of physical chemistry*, vol. 7, pp. 403–424, 1956.
- [61] M. Kasha and H. Rawls, "The exciton model in molecular spectroscopy," *Pure Appl. Chem*, vol. 11, no. 3–4, pp. 371–392, 1965.
- [62] C. Litwinski, "Dissertation: Elektronische Eigenschaften von oligonuklearen Phthalocyaninen," 2008.
- [63] D. Knipp, R. a. Street, and a. R. Völkel, "Morphology and electronic transport of polycrystalline pentacene thin-film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 22, p. 3907, 2003.
- [64] D. Knipp, A. Benor, V. Wagner, and T. Muck, "Influence of impurities and structural properties on the device stability of pentacene thin film transistors," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 4, p. 044504, 2007.
- [65] C. G. Claessens, U. Hahn, and T. Torres, "Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications.," *Chemical record (New York, N.Y.)*, vol. 8, no. 2, pp. 75–97, Jan. 2008.
- [66] A. Braun and J. Tscherniac, "Products of the Action of Acetic Anhydride on Phthalamide," *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, vol. 40, p. 2709, 1907.
- [67] J. M. Robertson, "An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds," *Journal of the Chemical Society*, no. 201, p. 615, 1935.
- [68] R. P. Linstead and A. R. Lowe, "Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 1022–1027, 1934.
- [69] S. M. Gorun, B. A. Bench, G. Carpenter, M. W. Beggs, J. T. Mague, and H. E. Ensley, "Synthesis and structural characterization of non-planar perfluoro phthalonitriles," *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 91, no. 1, pp. 37–40, 1998.
- [70] D. R. T. Zahn, G. N. Gavrila, and M. Gorgoi, "The transport gap of organic semiconductors studied using the combination of direct and inverse photoemission," *Chemical Physics*, vol. 325, no. 1, pp. 99–112, Jun. 2006.
- [71] R. Murdey, N. Sato, and M. Bouvet, "Frontier Electronic Structures in Fluorinated Copper Phthalocyanine Thin Films Studied Using Ultraviolet and Inverse Photoemission Spectroscopies," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 455, no. 1, pp. 211–218, Oct. 2006.
- [72] R. W. I. de Boer, a. F. Stassen, M. F. Craciun, C. L. Mulder, A. Molinari, S. Rogge, and a. F. Morpurgo, "Ambipolar Cu- and Fe-phthalocyanine single-crystal field-effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 26, p. 262109, 2005.

- [73] D. G. de Oteyza, E. Barrena, S. Sellner, J. O. Ossó, and H. Dosch, "Structural rearrangements during the initial growth stages of organic thin films of F16CuPc on SiO<sub>2</sub>," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 110, no. 33, pp. 16618–23, Aug. 2006.
- [74] D. G. de Oteyza, E. Barrena, J. O. Ossó, S. Sellner, H. Dosch, D. G. D. Oteyza, and J. O. Osso, "Thickness-Dependent Structural Transitions in Fluorinated Copper-phthalocyanine (F 16 CuPc) Films," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 47, pp. 15052–3, Nov. 2006.
- [75] C. Keil and D. Schlettwein, "Development of the field-effect mobility in thin films of F16PcCu characterized by electrical in situ measurements during device preparation," *Organic Electronics*, vol. 12, no. 8, pp. 1376–1382, Aug. 2011.
- [76] Z. Bao, A. J. Lovinger, and A. Dodabalapur, "Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine," *Applied physics letters*, vol. 69, no. 20, pp. 3066–3068, 1996.
- [77] C. Shen and A. Kahn, "Electronic structure, diffusion, and p-doping at the Au/F16CuPc interface," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 9, p. 4549, 2001.
- [78] V. Wagner, P. Wöbkenberg, A. Hoppe, and J. Seekamp, "Megahertz operation of organic field-effect transistors based on poly(3-hexylthiophene)," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 24, p. 243515, 2006.
- [79] Y.-Y. Noh, N. Zhao, M. Caironi, and H. Sirringhaus, "Downscaling of self-aligned, all-printed polymer thin-film transistors.," *Nature nanotechnology*, vol. 2, no. 12, pp. 784–789, Dec. 2007.
- [80] S. Steudel, K. Myny, V. Arkhipov, C. Deibel, S. De Vusser, J. Genoe, and P. Heremans, "50 MHz rectifier based on an organic diode.," *Nature materials*, vol. 4, no. 8, pp. 597–600, Aug. 2005.
- [81] Y. Gao, "Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 68, no. 3, pp. 39–87, Apr. 2010.
- [82] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, "Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces," *Advanced Materials*, vol. 11, no. 8, pp. 605–625, Jun. 1999.
- [83] C. S. Lee, J. X. Tang, Y. C. Zhou, and S. T. Lee, "Interface dipole at metal-organic interfaces: Contribution of metal induced interface states," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 11, p. 113304, 2009.
- [84] J. Bardeen, "Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact," *Physical Review*, vol. 71, no. 10, pp. 717–727, 1947.
- [85] L. Bürgi, T. J. Richards, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, "Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 9, p. 6129, 2003.
- [86] J. Hwang, A. Wan, and A. Kahn, "Energetics of metal–organic interfaces: New experiments and assessment of the field," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 64, no. 1–2, pp. 1–31, Mar. 2009.

- [87] S. Kirchmeyer and K. Reuter, "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 21, p. 2077, 2005.
- [88] N. Koch, a. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Johnson, and a. Elschner, "Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 1, p. 70, 2003.
- [89] L. Giraudet and O. Simonetti, "Threshold voltage and turn-on voltage in organic transistors: Sensitivity to contact parasitics," *Organic Electronics*, vol. 12, no. 1, pp. 219–225, Jan. 2011.
- [90] O. Simonetti, L. Giraudet, T. Maurel, J.-L. Nicolas, and a. Belkhir, "Organic transistor model with nonlinear injection: Effects of uneven source contact on apparent mobility and threshold voltage," *Organic Electronics*, vol. 11, no. 8, pp. 1381–1393, Aug. 2010.
- [91] Y. Hong, F. Yan, P. Migliorato, S. Han, and J. Jang, "Injection-limited contact in bottom-contact pentacene organic thin-film transistors," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 7–8, pp. 4032–4035, Feb. 2007.
- [92] T. Li, P. P. Ruden, I. H. Campbell, and D. L. Smith, "Investigation of bottom-contact organic field effect transistors by two-dimensional device modeling," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 7, p. 4017, 2003.
- [93] T. Li, J. W. Balk, P. P. Ruden, I. H. Campbell, and D. L. Smith, "Channel formation in organic field-effect transistors," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 7, p. 4312, 2002.
- [94] V. Vinciguerra, M. L. Rosa, D. Nicolosi, G. Sicurella, and L. Occhipinti, "Modeling the gate bias dependence of contact resistance in staggered polycrystalline organic thin film transistors," *Organic Electronics*, vol. 10, no. 6, pp. 1074–1081, Sep. 2009.
- [95] S. Scheinert, G. Paasch, I. Hörselmann, and A. Herasimovich, "Influence of source/drain contacts on sub-micrometer organic field-effect transistors," *physica status solidi (a)*, vol. 202, no. 8, pp. R82–R84, Jun. 2005.
- [96] M. Köhler, *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*. Wiley-VCH, 1998, p. 398.
- [97] "LabVIEW: System Design Software," *National Instruments*. [Online]. Available: <http://www.ni.com/labview/>. [Accessed: 21-Jan-2012].
- [98] "LTSpice: Design Simulation and Device Models," *Linear Technology*. [Online]. Available: <http://www.linear.com/designtools/software/>. [Accessed: 21-Jan-2012].
- [99] "Mathematica: Technical Computing Software," *Wolfram Research*. [Online]. Available: <http://www.wolfram.com/mathematica/>. [Accessed: 21-Jan-2012].
- [100] C. M. Herzinger, B. Johs, W. a. McGahan, J. a. Woollam, and W. Paulson, "Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 6, p. 3323, 1998.

- [101] D. Klaus, "Masterthesis: Einfluss des Elektrodenmetalls auf die Charakteristika von organischen Feldeffekttransistoren mit perfluoriertem Phthalocyanin als organischem Halbleiter," Justus-Liebig-Universität Gießen, 2011.
- [102] C. Keil, "Diplomarbeit: Präparation und Charakterisierung von dünnen Filmen aus neuen organischen Halbleitern," Justus-Liebig-Universität Gießen, 2007.
- [103] "Gwyddion - Free SPM data analysis software," *David Nečas and Petr Klapetek*. [Online]. Available: <http://www.gwyddion.net/>. [Accessed: 26-Apr-2012].
- [104] D. Schlettwein, K. Hesse, H. Tada, S. Mashiko, U. Storm, and J. Binder, "Ordered Growth of Substituted Phthalocyanine Thin Films: Hexadecafluorophthalocyaninatozinc on Alkali Halide (100) and Microstructured Si Surfaces," *Chemistry of Materials*, vol. 12, no. 4, pp. 989–995, Apr. 2000.
- [105] J. Ossó, F. Schreiber, M. Alonso, M. Garriga, E. Barrena, and H. Dosch, "Structure, morphology, and optical properties of thin films of F16CuPc grown on silicon dioxide," *Organic Electronics*, vol. 5, no. 1–3, pp. 135–140, Mar. 2004.
- [106] E. Lorenz, C. Keil, and D. Schlettwein, "Structure and morphology in thin films of perfluorinated copper phthalocyanine grown on alkali halide surfaces (001)," *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 16, pp. 977–984, Jul. 2012.
- [107] L. Cornelius, M. Beu, C. Keil, and D. Schlettwein, "Doping in mixed films of differently substituted phthalocyanines measured in-situ during film growth," *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 6, no. 5, pp. 214–216, May 2012.
- [108] T. Hosokai, A. Gerlach, A. Hinderhofer, C. Frank, G. Ligorio, U. Heinemeyer, A. Vorobiev, and F. Schreiber, "Simultaneous in situ measurements of x-ray reflectivity and optical spectroscopy during organic semiconductor thin film growth," *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 063301, 2010.
- [109] H. Proehl, R. Nitsche, T. Dienel, K. Leo, and T. Fritz, "In situ differential reflectance spectroscopy of thin crystalline films of PTCDA on different substrates," *Physical Review B*, vol. 71, no. 16, pp. 1–14, Apr. 2005.
- [110] L. K. Chau, C. D. England, S. Chen, and N. R. Armstrong, "Visible absorption and photocurrent spectra of epitaxially deposited phthalocyanine thin films: interpretation of exciton coupling effects," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 11, pp. 2699–2706, Mar. 1993.
- [111] U. Heinemeyer, K. Broch, a. Hinderhofer, M. Kytka, R. Scholz, a. Gerlach, and F. Schreiber, "Real-Time Changes in the Optical Spectrum of Organic Semiconducting Films and Their Thickness Regimes during Growth," *Physical Review Letters*, vol. 104, no. 25, pp. 1–4, Jun. 2010.
- [112] H. Proehl, T. Dienel, R. Nitsche, and T. Fritz, "Formation of Solid-State Excitons in Ultrathin Crystalline Films of PTCDA: From Single Molecules to Molecular Stacks," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 9, pp. 1–4, Aug. 2004.
- [113] E. Lorenz, "Masterthesis: Präparation und Charakterisierung dünner Filme von Hexadecafluorophthalocyaninatokupfer - (II) auf einkristallinen Oberflächen," Justus-Liebig-Universität Gießen, 2011.



- [114] M.-M. Ling and Z. Bao, "Copper hexafluorophthalocyanine field-effect transistors with enhanced mobility by soft contact lamination," *Organic Electronics*, vol. 7, no. 6, pp. 568–575, Dec. 2006.
- [115] K. Hayashi, S. Kawato, Y. Fujii, T. Horiuchi, and K. Matsushige, "Effect of applied electric field on the molecular orientation of epitaxially grown organic films," *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 11, p. 1384, 1997.
- [116] B.-E. Schuster, T. V. Basova, H. Peisert, and T. Chassé, "Electric field assisted effects on molecular orientation and surface morphology of thin titanyl(IV)phthalocyanine films.," *Chemphyschem*, vol. 10, no. 11, pp. 1874–81, Aug. 2009.
- [117] B.-E. Schuster, T. V. Basova, V. a. Plyashkevich, H. Peisert, and T. Chassé, "Effects of temperature on structural and morphological features of CoPc and CoPcF16 thin films," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 23, pp. 7161–7166, Sep. 2010.
- [118] M. Weis, M. Nakao, J. Lin, T. Manaka, and M. Iwamoto, "Thermionic emission model for contact resistance in organic field-effect transistor," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 2, pp. 795–798, Nov. 2009.
- [119] C. Shen, A. Kahn, and J. Schwartz, "Role of metal–molecule chemistry and interdiffusion on the electrical properties of an organic interface: The Al–F[sub 16]CuPc case," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 12, p. 6236, 2001.
- [120] M. Grobosch and M. Knupfer, "Charge-Injection Barriers at Realistic Metal/Organic Interfaces: Metals Become Faceless," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 5, pp. 754–756, Mar. 2007.
- [121] H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, G. G. Fuentes, D. Olligs, J. Fink, and T. Schmidt, "Fluorination of copper phthalocyanines: Electronic structure and interface properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 12, p. 9683, 2003.
- [122] H. Peisert, A. Petr, L. Dunsch, T. Chassé, and M. Knupfer, "Interface Fermi level pinning at contacts between PEDOT: PSS and molecular organic semiconductors.," *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 3, pp. 386–90, Feb. 2007.
- [123] J. Hartel, "Diplomarbeit: Polymere als Gate-Dielektrikum in organischen Feldeffekt-Transistoren," Justus-Liebig-Universität Gießen, 2011.
- [124] B. Vollmann, "Bachelorthesis: Strukturierung von Pedot:PSS mittels Fotolithografie," Justus-Liebig-Universität Gießen, 2011.
- [125] S. Heuser, "Masterthesis: Herstellung und Charakterisierung von transparenten organischen Feldeffekttransistoren," Justus-Liebig-Universität Gießen, 2012.
- [126] M. E. Roberts, N. Queraltó, S. C. B. Mannsfeld, B. N. Reinecke, W. Knoll, and Z. Bao, "Cross-Linked Polymer Gate Dielectric Films for Low-Voltage Organic Transistors," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 11, pp. 2292–2299, Jun. 2009.
- [127] S. Steudel, S. De Vusser, S. De Jonge, D. Janssen, S. Verlaak, J. Genoe, and P. Heremans, "Influence of the dielectric roughness on the performance of pentacene transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 19, p. 4400, 2004.



- [128] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, and W. Weber, "Relationship Between Molecular Structure and Electrical Performance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 11, pp. 917–922, Jun. 2003.
- [129] G. Horowitz, P. Lang, W. Kalb, and M. Mottaghi, "Organic Field-Effect Transistors with Self-Assembled Monolayers," *Proc. Int. Symp. Super-Functionality Organic Devices*, vol. 6, pp. 125–129, 2005.
- [130] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers," *Nature*, vol. 401, no. 6754, pp. 685–688, Oct. 1999.
- [131] T. Dickmann, C. Pannemann, and U. Hilleringmann, "Dielectric layers for organic field effect transistor as gate dielectric and surface passivation," *PSSa*, vol. 577, no. 3, pp. 564–577, 2008.
- [132] S. Heuser, "Bericht zum Spezialisierungsmodul: Präparation und Charakterisierung von organischen Feldeffekttransistoren mit transparenten Gate- Elektroden und PMMA-Dielektrikum," Justus - Liebig - Universität Gießen, 2011.
- [133] S. Y. Kim, M. S. Cho, J. D. Nam, H. R. Choi, J. C. Koo, and Y. K. Lee, "Transparent and Conductive PEDOT Films on PET Substrate Using an Epoxy Acrylate Binder," *Key Engineering Materials*, vol. 326–328, pp. 1519–1522, 2006.
- [134] Y. Wang, "Research progress on a novel conductive polymer–poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 152, p. 012023, Mar. 2009.
- [135] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, T. Kriem, G. Schmid, W. Radlik, and K. Wussow, "Fully patterned all-organic thin film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 2, p. 289, 2002.
- [136] K. Hong, S. Y. Yang, C. Yang, S. H. Kim, D. Choi, and C. E. Park, "Reducing the contact resistance in organic thin-film transistors by introducing a PEDOT:PSS hole-injection layer," *Organic Electronics*, vol. 9, no. 5, pp. 864–868, Oct. 2008.
- [137] P. G. Taylor, J.-K. Lee, A. A. Zakhidov, M. Chatzichristidi, H. H. Fong, J. A. DeFranco, G. G. Malliaras, and C. K. Ober, "Orthogonal Patterning of PEDOT:PSS for Organic Electronics using Hydrofluoroether Solvents," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 22, pp. 2314–2317, 2009.
- [138] J. Puigdollers, C. Voz, M. Fonrodona, S. Cheylan, M. Stella, J. Andreu, M. Vetter, and R. Alcubilla, "Copper phthalocyanine thin-film transistors with polymeric gate dielectric," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 9–20, pp. 1778–1782, Jun. 2006.
- [139] L. Lozzi and S. Santucci, "XPS study of the FCuPc/SiO<sub>2</sub> interface," *Surface Science*, vol. 532–535, pp. 976–981, Jun. 2003.

## Veröffentlichungen

- R. Knecht, D. Klaus, C. Keil, G. Schnurpfeil and D. Schlettwein, "Photoactive donor-acceptor thin films as prospective materials for evaporated bulk heterojunctions of molecular semiconductors," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 1149, 2009.
- C. Keil, O. Tsaryova, L. Lapok, C. Himcinschi, D. Wohrle, O.R. Hild, D.R.T. Zahn, S.M. Gorun and D. Schlettwein, "Growth and characterization of thin films prepared from perfluoro-isopropyl-substituted perfluorophthalocyanines," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 15, pp. 4379-4384, Jun. 2009.
- D. Klaus, R. Knecht, A. Dragaesser, C. Keil and D. Schlettwein, "(Photo-)conduction measurements during the growth of evaporated bulk heterojunctions of a subphthalocyanine donor and a perfluorinated phthalocyanine acceptor," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 206, no. 12, pp. 2723-2730, Dec. 2009.
- L. Lapok, M. Lener, O. Tsaryova, S. Nagel, C. Keil, R. Gerdes, D. Schlettwein and S.M. Gorun, "Structures and Redox Characteristics of Electron-Deficient Vanadyl Phthalocyanines," *Inorganic Chemistry*, vol. 50, no. 9, pp. 4086-4091, May 2011.
- S. Nagel, M. Lener, C. Keil, R. Gerdes, L. Lapok, S.M. Gorun and D. Schlettwein, "Electrochromic Switching of Evaporated Thin Films of Bulky, Electronic Deficient Metallo-Phthalocyanines," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 17, pp. 8759-8767, May 2011.
- C. Keil and D. Schlettwein, "Development of the field-effect mobility in thin films of F<sub>16</sub>PcCu characterized by electrical in situ measurements during device preparation," *Organic Electronics*, vol. 12, no. 8, pp. 1376-1382, Aug. 2011.
- C. Keil, F. Müntze, M. Schiek, A. Lützen and D. Schlettwein, "Influence of an Applied Electric Field on the Conduction Characteristics of a Bithienyl-Capped Biphenylene and Biphenyl-Capped Oligothiophenes in Organic Field-Effect Transistor Structures," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 1402, 2012.

- M. Beu, A. Dragaesser, C. Keil and D. Schlettwein, “Charge separation in organic semiconductor blends studied by electrical in situ characterization during film growth,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. 209, no. 2, pp. 323-326, Feb. 2012.
- L. Cornelius, M. Beu, C. Keil and D. Schlettwein, “Doping in mixed films of differently substituted phthalocyanines measured in-situ during film growth,” *Physica Status Solidi (rrl)*, vol. 6, no. 5, pp. 214-216, May 2012.
- E. Lorenz, C. Keil and D. Schlettwein, “Structure and morphology in thin films of perfluorinated copper phthalocyanine grown on alkali halide surfaces (001),“ *J. Porphyrins Phthalocyanines*, vol. 2012, no. 16: pp. 1-8, May 2012.
- C. Keil, H. Graaf, T. Baumgärtel, I. Trenkmann and D. Schlettwein, “Understanding spectral shifts during growth of cyanided perylene thin films,” in preparation
- J. Hartel, C. Keil and D. Schlettwein, “Microstructured organic field effect transistor on commercial poly(urethane) resin as substrate and gate dielectric,” in preparation

## Tagungsbeiträge und Einladungen zu Vorträgen

Teile dieser Arbeit wurden auf wissenschaftlichen Tagungen in Form von Poster-Präsentationen oder Vorträgen vorgestellt. Alle folgenden Beiträge wurden vom Autor dieser Arbeit präsentiert.

- C. Keil, D. Klaus, D. Schlettwein, "Organic Field Effect Transistor Studies on Contact Phenomena and Charge Carrier Injection in Bottom Contact Devices," Frühjahrstagung der DPG, Berlin, 2012 (Vortrag)
- C. Keil, D. Schlettwein, "Development of the Field-Effect Mobility in Thin Films of F<sub>16</sub>PcCu Characterized by Electrical In Situ Measurements during Device Preparation," MRS Fall Meeting, Boston, 2011 (Poster)
- C. Keil, D. Schlettwein, "Dependence of Field-Effect Mobility on Semiconductor Layer Thickness in Organic Thin Film Transistors," Frühjahrstagung der DPG, Dresden, 2011 (Poster)
- C. Keil, D. Klaus, J. Hartel, M. Beu, A. Dragässer, D. Schlettwein, "Investigations of vapour deposited organic thin films for applications in field effect transistors and solar cells," Nanoseminar of the University of Southern Denmark, Sønderborg, 2010 (Vortrag)
- C. Keil, S. Nagel, J. Hartel, D. Schlettwein, "Investigations of vapour deposited organic thin films for applications in field effect transistors and solar cells," Seminar AG Prof. D. Zahn, Chemnitz, 2010 (Vortrag)
- C. Keil, D. Klaus, J. Hartel, D. Schlettwein, "In-situ Analysis of Charge Carrier Mobility in Field Effect Transistors During Organic Semiconductor Deposition," Frühjahrstagung der DPG, Regensburg, 2010 (Vortrag)
- C. Keil, M. Lener, S. Nagel, R. Gerdes, S.M. Gorun, D. Schlettwein, "Characterization of perfluoroalkyl- substituted phthalocyanine films, new materials for organic electronics," Frühjahrstagung der DPG, Dresden, 2009 (Vortrag)

- C. Keil, O. Tsaryova, S.M. Gorun, D. Wöhrle, O.R. Hild, D. Schlettwein, "Growth and characterization of thin films prepared from F<sub>64</sub>Pc, a new class of organic molecular semiconductors," Frühjahrstagung der DPG, Berlin, 2008 (Vortrag)
- R. Knecht, D. Klaus, C. Keil, G. Schnurpfeil, D. Schlettwein, "Photoactive donor-acceptor thin films as prospective materials for evaporated bulk heterojunctions of molecular semiconductors," MRS Fall Meeting, Boston, 2008 (Vortrag)
- C. Keil, M. Lener, R. Gerdes, C. Himcinschi, S. Gorun, D. Zahn, D. Schlettwein, "Thin films of perfluoroalkyl- substituted phthalocyanines, a new group of easily n-doped robust materials," MRS Fall Meeting, Boston, 2008 (Poster)
- C. Keil, M. Lener, R. Gerdes, O. Tsaryova, S. M. Gorun, C. Himcinschi, D. Zahn, D. Schlettwein, "Investigations of vapour deposited thin films prepared from substituted phthalocyanine molecules," DAAD Workshop for German-Korean Junior Scientists in Physics, Seoul, 2008 (Vortrag)
- C. Keil, H. Brinkmann, S. Gorun, D. Schlettwein, "Growth of fluorinated phthalocyanines on glass and polymeric substrates," Materialforschungstag Mittelhessen, Schloss Rauischholzhausen, 2007 (Poster)

## Mitbetreute Studienabschlussarbeiten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vom Autor themennahe Studienabschlussarbeiten mitbetreut. Dabei wurden sowohl die experimentellen Arbeiten unterstützt als auch die erarbeiteten Ergebnisse diskutiert. Einige dieser zusammenearbeiteten Ergebnisse, im Speziellen die Betrachtung neuartiger Bauteile, wurden in der vorliegenden Arbeit diskutiert.

- Bachelorthesis von Dominik Klaus, „Präparation und Charakterisierung von gemischten Filmen aus einem Subphthalocyanin und einem perfluorierten Phthalocyanin,“ 2008
- Vertiefungsmodul von Dominik Klaus, „Präparation von  $\mu$ -Strukturen auf Siliziumwafern für Anwendungen in organischen Feldeffekttransistoren,“ 2010
- Bachelorthesis von Lena Cornelius, „Wachstum von Filmen aus neuen organischen Halbleitern für photovoltaische und elektronische Anwendungen,“ 2010
- Spezialisierungsmodul von Dominik Klaus, „Charakterisierung von  $\mu$ -Strukturen auf Siliziumwafern durch Feldeffektmessungen an organischen Feldeffekttransistoren,“ 2010
- Vertiefungsmodul von Dominik Klaus, „Vergleich von  $\mu$ -Strukturen aus unterschiedlichen Kontaktmetallen auf Siliziumwafern charakterisiert durch Feldeffektmessungen in OFETs,“ 2010
- Bachelorthesis von Benjamin Vollman, „Strukturierung von Pedot:PSS mittels Fotolithografie,“ 2011
- Vertiefungsmodul von Steffen Heuser, „Herstellung und Charakterisierung von organischen Feldeffekttransistoren mit PU-Dielektrika auf PET,“ 2011
- Spezialisierungsmodul von Steffen Heuser, „Präparation und Charakterisierung von organischen Feldeffekttransistoren mit transparenten Gate-Elektroden und PMMA-Dielektrikum,“ 2011
- Diplomarbeit von Jan Hartel, „Polymere als Gate-Dielektrikum in organischen Feldeffekt-Transistoren,“ 2011

- Masterthesis von Dominik Klaus, „Einfluss des Elektrodenmetalls auf die Charakteristika von organischen Feldeffekttransistoren mit perfluoriertem Phthalocyanin als organischem Halbleiter,“ 2011
- Masterthesis von Enno Lorenz, „Präparation und Charakterisierung dünner Filme von Hexadecafluorophthalocyaninatokupfer – (II) auf einkristallinen Oberflächen,“ 2011
- Masterthesis von Steffen Heuser, „Herstellung und Charakterisierung von transparenten organischen Feldeffekttransistoren,“ 2012
- Studienprojekt von Frieder Müntze, „Dünnschichtpräparation und elektrische Charakterisierung von PPTPP, PPTTPP und TTPPTT,“ 2012
- Bachelorthesis von Frieder Müntze, „Präparation und elektrische Charakterisierung von Oligothiophenen mit Naphthyl-Endgruppen,“ 2012



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt dabei:

- Prof. Dr. Derck Schlettwein für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Vergabe des interessanten Themas, die Betreuung, die immer vorhandene Diskussionsbereitschaft, alle Hilfestellungen und die immer gute Zusammenarbeit während der ganzen Zeit.
- Prof. Dr. Bruno K. Meyer für die Begutachtung dieser Arbeit.
- Dr. Thorsten Henning für die Einarbeitung und Hilfestellungen im Rahmen der Benutzung des Reinraums und der Fotolithographie.
- Prof. Dr. Dieter Wöhrle am Institut für Organische und makromolekulare Chemie der Universität Bremen für die Überlassung der organischen Halbleiter.
- Dr. Gencho Danev von der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften für die Zusammenarbeit bei den Polymerfilmen aus Polyimid.
- Prof. Dr. D. R. Zahn und seiner Arbeitsgruppe für Halbleiterphysik am Institut für Physik der TU Chemnitz für die nette Gastfreundschaft und die Diskussionsbereitschaft während den Forschungsaufenthalten in Chemnitz.
- Dr. H. Graaf aus der Arbeitsgruppe für Optische Spektroskopie und Molekülphysik von Prof. Dr. C. Borczykowski am Institut für Physik der TU Chemnitz für die Diskussion der gemeinsam durchgeführten Experimente.
- Dr. Manuela Schiek am Zentrum NanoSYD der süddänischen Universität für die nette Zusammenarbeit und die Diskussionsbereitschaft der gemeinsamen Ergebnisse.
- allen Studenten für die nette, produktive und erfolgreiche Zusammenarbeit.
- Dr. Christian Kelting für die Einarbeitung in die experimentellen Aufbauten, alle Hilfestellungen und die vielen Diskussionen und netten Gespräche im Büro und außerhalb.
- Silvia Schmandt für jegliche technische Unterstützung in den chemischen und nass-chemischen Bereichen.
- den Mitarbeitern der Elektronik- und der Feinmechanikwerkstatt des Fachbereichs Physik für die Zusammenarbeit, Diskussion und Unterstützung bei vielen technischen Problemen und die Herstellung verschiedener Geräte und Probenhalter.
- allen weiteren derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und des IAP für die vielseitige Hilfsbereitschaft und das immer tolle Arbeitsklima.
- meinen Freunden, die neben der Arbeit immer für den nötigen Abstand zur Physik gesorgt haben.
- meinen Eltern, die mich immer während des Studiums unterstützt haben.
- Nadine für die immer währende Unterstützung in allen Dingen und die Motivation besonders in der Endphase dieser Arbeit.